Google

This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at http://books.google.com/

A propos de ce livre

Ceci est une copie numérique d'un ouvrage conservé depuis des générations dans les rayonnages d'une bibliothèque avant d'être numérisé avec précaution par Google dans le cadre d'un projet visant à permettre aux internautes de découvrir l'ensemble du patrimoine littéraire mondial en ligne.

Ce livre étant relativement ancien, il n'est plus protégé par la loi sur les droits d'auteur et appartient à présent au domaine public. L'expression "appartenir au domaine public" signifie que le livre en question n'a jamais été soumis aux droits d'auteur ou que ses droits légaux sont arrivés à expiration. Les conditions requises pour qu'un livre tombe dans le domaine public peuvent varier d'un pays à l'autre. Les livres libres de droit sont autant de liens avec le passé. Ils sont les témoins de la richesse de notre histoire, de notre patrimoine culturel et de la connaissance humaine et sont trop souvent difficilement accessibles au public.

Les notes de bas de page et autres annotations en marge du texte présentes dans le volume original sont reprises dans ce fichier, comme un souvenir du long chemin parcouru par l'ouvrage depuis la maison d'édition en passant par la bibliothèque pour finalement se retrouver entre vos mains.

Consignes d'utilisation

Google est fier de travailler en partenariat avec des bibliothèques à la numérisation des ouvrages appartenant au domaine public et de les rendre ainsi accessibles à tous. Ces livres sont en effet la propriété de tous et de toutes et nous sommes tout simplement les gardiens de ce patrimoine. Il s'agit toutefois d'un projet coûteux. Par conséquent et en vue de poursuivre la diffusion de ces ressources inépuisables, nous avons pris les dispositions nécessaires afin de prévenir les éventuels abus auxquels pourraient se livrer des sites marchands tiers, notamment en instaurant des contraintes techniques relatives aux requêtes automatisées.

Nous vous demandons également de:

+ *Ne pas utiliser les fichiers à des fins commerciales* Nous avons conçu le programme Google Recherche de Livres à l'usage des particuliers. Nous vous demandons donc d'utiliser uniquement ces fichiers à des fins personnelles. Ils ne sauraient en effet être employés dans un quelconque but commercial.

+ *Ne pas procéder à des requêtes automatisées* N'envoyez aucune requête automatisée quelle qu'elle soit au système Google. Si vous effectuez des recherches concernant les logiciels de traduction, la reconnaissance optique de caractères ou tout autre domaine nécessitant de disposer d'importantes quantités de texte, n'hésitez pas à nous contacter. Nous encourageons pour la réalisation de ce type de travaux l'utilisation des ouvrages et documents appartenant au domaine public et serions heureux de vous être utile.

+ *Ne pas supprimer l'attribution* Le filigrane Google contenu dans chaque fichier est indispensable pour informer les internautes de notre projet et leur permettre d'accéder à davantage de documents par l'intermédiaire du Programme Google Recherche de Livres. Ne le supprimez en aucun cas.

+ *Rester dans la légalité* Quelle que soit l'utilisation que vous comptez faire des fichiers, n'oubliez pas qu'il est de votre responsabilité de veiller à respecter la loi. Si un ouvrage appartient au domaine public américain, n'en déduisez pas pour autant qu'il en va de même dans les autres pays. La durée légale des droits d'auteur d'un livre varie d'un pays à l'autre. Nous ne sommes donc pas en mesure de répertorier les ouvrages dont l'utilisation est autorisée et ceux dont elle ne l'est pas. Ne croyez pas que le simple fait d'afficher un livre sur Google Recherche de Livres signifie que celui-ci peut être utilisé de quelque façon que ce soit dans le monde entier. La condamnation à laquelle vous vous exposeriez en cas de violation des droits d'auteur peut être sévère.

À propos du service Google Recherche de Livres

En favorisant la recherche et l'accès à un nombre croissant de livres disponibles dans de nombreuses langues, dont le français, Google souhaite contribuer à promouvoir la diversité culturelle grâce à Google Recherche de Livres. En effet, le Programme Google Recherche de Livres permet aux internautes de découvrir le patrimoine littéraire mondial, tout en aidant les auteurs et les éditeurs à élargir leur public. Vous pouvez effectuer des recherches en ligne dans le texte intégral de cet ouvrage à l'adresse http://books.google.com

Chem. Lib.
QD
453
.P893

Chem. Lib.
QD
453
.P893

TRAITÉ ÉLÉMENTAIRE

DE

PHYSICO-CHIMIE

TRAITÉ ÉLÉMENTAIRE

DE

PHYSICO-CHIMIE

OU

LOIS GÉNÉRALES ET THÉORIES NOUVELLES DES ACTIONS CHIMIQUES

A L'USAGE DES CHIMISTES

DES BIOLOGISTES ET DES ÉLÈVES DES GRANDES ÉCOLES

PAR

M.-EMM. POZZI-ESCOT

CHEF DU SERVICE DES RECHERCHES DE CHIMIE PURE

A L'INSTITUT SCIENTIFIQUE ET INDUSTRIEL DE MALZÉVILLE-NANCY

PRÉFACE

de M. le Professeur EUGÈNE JACQUEMIN

DIRECTEUR HONORAIRE DE L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE NANCY

MEMBRE ASSOCIÉ NATIONAL DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PARIS

LIBRAIRIE POLYTECHNIQUE CH. BÉRANGER, ÉDITEUR

Successeur de BAUDRY & Cie

15, RUE DES SAINTS-PÈRES

MAISON A LIÈGE : 21, RUE DE LA RÉGENCE

1905

TOUS DROITS RÉSERVÉS

PRÉFACE DE M. LE PROFESSEUR EUGÈNE JACQUEMIN

MEMBRE ASSOCIÉ NATIONAL DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE
DIRECTEUR HONORAIRE DE L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE NANCY

Le but de ce livre est de permettre aux chimistes de se mettre rapidement au courant des grandes lois de la chimie générale dite physico-chimie.

Jusqu'à ces dernières années le chimiste industriel a pu se passer presque complètement de la connaissance des lois théoriques formant la base de sa science ; et, en fait, beaucoup de chimistes d'il y a 10 ou 15 ans, beaucoup même d'une école plus récente, ignorent les lois générales de la physico-chimie ; et cependant, il ne leur est plus possible aujourd'hui, d'affronter les procédés si merveilleusement précis, de jour en jour plus délicats et plus perfectionnés, de la chimie industrielle, qui est devenue, sous la rude poussée de la concurrence, un champ de travail si vaste et si ardu, sans posséder ces lois générales, sans connaître leurs applications, sans être à même d'en déduire eux-mêmes des faits nouveaux.

Autrefois, il était permis de parler de l'art du chimiste ; aujourd'hui, il nous faudrait dire « la science », car, il n'en est pas, en fait, de plus complexe, de plus délicate, de plus vaste : elle embrasse, d'un seul coup, tout le champ de l'industrie moderne. Partout, ce sont ses lois appliquées avec toute leur plasticité, qui alimentent l'industrie ; gouvernent l'exportation et l'importation ; règlent le commerce extérieur et intérieur. De l'industrie métallurgique, dont elle est maîtresse, elle s'étend, par toutes sortes de degrés, à l'industrie des fermentations, et elle dirige, encore, les efforts bienfaisants de la science médicale ! De la sorte, elle règne en maîtresse sur la science mondiale.

POZZI-ESCOT

174751

C'est d'elle que proviennent plus nombreux les bienfaits sociaux dont s'enrichit chaque jour la société : elle améliore les produits manufacturés, ou ceux de la nature, et en crée de nouveaux ; elle est une garantie de probité et de sécurité pour le consommateur, contre le vendeur. Ses progrès, en ces dernières années, ont marché de pair avec son importance, et l'on peut dire qu'il n'est pas de branche du savoir humain qui ait fait autant de merveilleuses conquêtes en si peu de temps.

Pour se reconnaître dans cet immense dédale de faits nouveaux, pour faire bénéficier notre intelligence de cet amas énorme de faits si divers, ajoutés chaque jour à l'édifice chimique, pour éviter des travaux inutiles et d'infructueux essais, il est de toute nécessité de connaître les lois générales qui régissent ces phénomènes, qui les gouvernent, et les lient entre eux. Un fait expérimental isolé, qui souvent n'est rien par lui-même, peut, si l'on sait en tirer des conclusions convenables, mettre sur la trace de découvertes scientifiques, ou techniques, admirables.

Le chimiste d'aujourd'hui doit être à la fois un théoricien, un technicien et un praticien. Il lui faut connaître, tout ensemble, pour pouvoir tirer de ses découvertes tout ce qu'elles renferment, les lois de la physique et de la mécanique, et celles de la chimie, et cela, non seulement en ce qui touche à la partie purement matérielle, purement technologique, mais l'application des lois de la physique à la chimie est devenue aujourd'hui chose tellement courante qu'on ne saurait séparer ces sciences l'une de l'autre, qu'on a dû créer la physico-chimie, qui fond, en une science mixte, les limites de moins en moins précises de ce qui est physique et de ce qui est chimique, science nouvelle, mais d'une importance primordiale.

On voit donc quel est l'objet de la chimie générale : la recherche des relations générales qui lient entre elles les propriétés physiques et chimiques des différents corps. On parvient, de cette façon, a établir des lois générales vraies pour

toute une série de substances, qui facilitent nos études et guident nos recherches.

D'autre part, par l'étude des actions de masse, on a introduit une modification radicale dans ce que nous entendons par *phénomène chimique*. La connaissance des lois physico-chimiques est indispensable à qui veut connaître, aujourd'hui, autrement que superficiellement, les méthodes dont fait usage l'industrie moderne ; le chimiste de laboratoire ne saurait rien faire sans elle.

M. Pozzi-Escot, qui occupe à l'Institut de recherches de Malzéville-Nancy (fondation G. Jacquemin), le poste délicat de chargé des recherches de chimie pure, s'est trouvé appelé, par ses fonctions mêmes, à appliquer journellement ces méthodes de diagnose, si sensibles, dont dispose la chimie moderne ; et celà lui a donné l'idée du livre que je présente, aujourd'hui, avec le plus grand plaisir, au public.

Cet ouvrage n'a nullement la prétention de donner un état complet de la physico-chimie actuelle ; il a été surtout écrit pour les chimistes peu familiers avec les mathématiques supérieures, et il est rédigé sous une forme à la fois simple et concise, qui le met à la portée de tous. Il répond à un besoin certain.

La littérature chimique française ne possédait pas, jusqu'ici, d'ouvrage écrit dans ce sens, et je ne doute pas que ce volume ne soit accueilli avec empressement par nos chimistes français, aussi bien par ceux qui ont terminé leurs études, que par les jeunes étudiants de nos facultés.

Les uns et les autres puiseront avec fruit dans ce volume où M. Pozzi-Escot, esprit d'initiative, et aux théories à la fois séduisantes et hardies, a introduit des vues nouvelles fort intéressantes, et notamment dans un magistral chapitre sur les actions de fermentation.

Je recommande donc ce livre en toute confiance, il répond à un réel besoin, et me paraît remplir entièrement le but que s'est proposé son auteur.

Malzéville, 25 août 1904.

JACQUEMIN.

PRÉFACE DE L'AUTEUR

Depuis quelques années, comme l'a fait ressortir M. le professeur Eugène Jacquemin, dans la préface qu'il a bien voulu écrire pour ce livre, la chimie a vu son domaine s'agrandir d'une façon extraordinaire et la nécessité de lier entre eux les phénomènes de la chimie et ceux de la physique par un ensemble de lois rigoureuses s'est fait sentir d'une façon impérieuse. De cet état de choses est née une science nouvelle, la *Physico-Chimie* ou *Chimie générale*.

Il y a quelques années à peine le travail du chimiste industriel devait se borner à un certain nombre de réactions ou de procédés, ne nécessitant pas une culture bien avancée ; souvent il se formait par un long apprentissage dans le laboratoire d'un chimiste ; l'ensemble de ses connaissances se bornait à savoir faire une analyse ordinaire ou à diriger la teinture d'une pièce de drap à l'aide d'un colorant teignant ordinairement sans soins ; ou bien encore à diriger une usine avec le concours d'un conseil extérieur, et en conservant une routine déjà séculaire. Aujourd'hui, il n'en est plus ainsi ; sous l'aiguillon de la concurrence la chimie a cessé d'être un art, elle est devenue une des sciences les plus complètes, l'une de celles qui demandent, de la part de ceux qui se consacrent à son étude et à son application, le maximum d'initiative intellectuelle et personnelle, une étude ardue de chaque jour. Chaque instant est un pas de plus fait dans la voie du progrès : la chimie d'hier n'a rien de commun avec celle d'aujourd'hui et celle de demain s'annonce comme devant bouleverser l'ensemble des connaissances du présent.

Le chimiste qui veut réellement mériter ce nom, doit posséder un ensemble de connaissances primitives, formant la

base même de sa science, qui lui permettront de se diriger sans peine dans le dédale de faits nouveaux, jetés chaque jours dans le combat de la vie, par les milliers de chercheurs du monde entier ; il faut pour qu'il ne s'attarde pas dans la voie du progrès, qu'il soit à même de discerner sans peine dans l'ensemble de ces faits nouveaux, ceux qui méritent de retenir son attention et il faut enfin qu'une culture générale, qu'un ensemble de principes fondamentaux, l'empêchent de perdre, dans des détails oiseux, un fait fondamental.

Appelé fort jeune, par la confiance de M. Georges Jacquemin et de M. le professeur Jacquemin, à diriger le service des recherches de chimie pure à l'Institut de Recherches scientifiques et industrielles de Malzéville-Nancy, j'ai souvent eu à vaincre des difficultés qui m'ont demandé bien des heures de veille ; en écrivant ce livre j'ai cru éviter à mes jeunes collègues, en mettant à leur disposition sous une forme simple, les principes essentiels à la connaissance de la chimie moderne,les difficultés que j'ai rencontrées moi-même. De fréquentes visites dans les usines et les laboratoires industriels m'ont montré que malheureusement ces principes essentiels, sont généralement totalement inconnus chez nous de la plupart et là réside à n'en pas douter, l'infériorité manifeste des chimistes industriels de l'Ecole française comparés aux chimistes allemands.

Il ressortira de l'étude de ce livre que généralement les réactions les plus simples de la chimie ne nous paraissent telles, que par suite d'une analyse incomplète ; l'introduction de la notion de masse active, de vitesse et de limite des réactions ; le rôle joué par les catalysateurs sont autant de faits nouveaux bouleversant nos idées sur la nature intime des réactions ; et d'autre part, l'extension de la théorie cinétique, l'étude des dissolutions et des ions, celle de l'état labile et l'état de matière radiante ; l'étude de la stéréochimie et de l'électrochimie, ont apporté des modifications tellement profondes dans l'idée de matière, qu'il ne saurait y avoir de connaissances chimiques solidement assises chez ceux les ignorant.

L'industrie chimique allemande doit son prodigieux essort actuel à l'importance qui a été accordée en Allemagne, à l'étude des lois générales des actions chimiques. Je voudrais que ce livre, tout élémentaire qu'il soit, contribue pour sa quote-part au relèvement du niveau intellectuel chimique, non de quelques privilégiés des laboratoires officiels d'enseignement, mais de la grande masse des chimistes français ; de ceux qui sont appelés à surveiller et à diriger l'évolution de la chimie industrielle française. Qu'ils n'oublient jamais, quoi que puisse leur dire les maîtres qui les forment, qu'un esprit réellement éclairé, doit être indépendant et qu'une théorie, quelque séduisante qu'elle soit, ne saurait être autre chose qu'une explication transitoire.

Qu'il me soit permis de remercier ici M. le professeur Eugène Jacquemin, de la marque de haute estime et d'amitié, qu'il m'a témoignée en acceptant de présenter ce livre au public ; qu'il me permette de lui offrir l'hommage de ma profonde et bien vive gratitude.

Institut Scientifique et Industriel de Malzéville-Nancy
Laboratoire des Recherches chimiques

Le 1er septembre 1904.

TABLE DES MATIÈRES

Pages

Préface de M. le professeur Jacquemin 1
Préface de l'auteur. v
Table des matières. ix

CHAPITRE PREMIER

Unités et mesures.

Système C. G. S. 2
Unités géométriques 3
Unités mécaniques. 3
Unités de chaleur 4
Unités électriques. 5
Tableau d'équivalence des unités 7

CHAPITRE II

Lois fondamentales; nombres proportionnels. La théorie atomique et les poids atomiques. Formules et équations chimiques.

Loi de la conservation de la masse, ou loi de Lavoisier 9
Loi des proportions définies ou loi de Proust. 9
Loi des proportions multiples ou de Dalton 10
Loi des poids ou nombres proportionnels dites loi de proportionalité. 11
Doctrine atomique. 15
Loi de Gay-Lussac. 15
Loi d'Avogadro-Ampère 18
Relation entre le système des nombres proportion els et la doctrine atomique 18
Détermination théorique des poids proportionnels 24
Détermination expérimentale des poids proportionnels 25
Poids moléculaires 29
Règle de contraction 31
Détermination des poids atomiques 33
Valence des atomes 35
Saturation des valences 37
Hypothèse de Proust 37
Table des poids atomiques 39
Formules d'équations chimiques 40

Règle pour l'établissement de la formule empirique 43
Equations chimiques 44

CHAPITRE III

Propriétés et lois générales de l'état gazeux.

Loi de Mariotte. 48
Loi de Gay-Lussac. 49
Loi de Joule 53
Phénomènes de vaporisation et de condensation 54
Points critiques. 55
Liquéfaction des gaz 58
Courbes isothermiques 60
Distillation des mélanges volatils 64
Théorie cinétique des gaz 66
Vitesse des molécules. 72
Loi du mélange des gaz. 74
Diffusion des gaz 74
Equation de van der Waal 75
Détermination des poids moléculaires vrais. 78
Application aux changements d'état 79
Application à l'état solide 85

CHAPITRE IV

Chaleurs spécifiques.

Chaleurs spécifiques des éléments solides 87
Loi de Dulong et Petit 89
Loi de Neumann 91
Chaleur spécifique des éléments liquides. 92
Chaleur spécifique des éléments gazeux 92

CHAPITRE V

Classification des éléments.

Loi périodique de Mendeléeff 99
Hypothèse de Schützemberger 101
Loi périodique des éléments. 102
Principe de la classification de Lothar Meyer 103
Classification périodique de Mendeléeff 108
Justification de la loi périodique de Mendeléeff 113
Application de la loi périodique à la détermiuation de la grandeur du poids atomique 115
Recherches sur la loi périodique et sa vérification. 120

CHAPITRE VI

Propriétés générales des liquides.

I. Etat liquide 127
Points d'ébullition. 128
II. Les solutions 130
Diffusion moléculaire. 131
Loi des modules de Valsons. 136
III. La pression osmotique ; application des lois de l'état gazeux aux solutions diluées 138
Loi de Mariotte appliquée à l'état liquide. 145
IV. Vue générale sur la théorie moderne des solutions ; hypothèse d'Arrhénius 148
V. Points de congélation des solutions ; cryoscopie 151
Loi de Blagden. 153
Cryoscopie dans les solvants autres que l'eau 159
Application des propriétés-cryoscopiques. 160
Etude de la tension de vapeur des solutions. Tonométrie. . 163
Loi de Babès ou de Wüllner. 164
Lois de la tension de vapeur. 166
Cas des solutions très étendues. 169
Loi de Raoult 170
Rapport de la diminution de la tension de vapeur avec la densité de vapeur 171
Ebullition des solutions : ébullioscopie 175

CHAPITRE VII

Détermination des poids moléculaires.

I. Détermination par la méthode chimique 180
II. Détermination par la méthode d'Avogadro. 181
Méthode de Dumas 183
Appareil de Deville et Proost 187
Méthode de Hofmann. 189
Méthode de Victor Meyer. 191
III. Détermination par la pression osmotique 197
IV. Détermination par la tonométrie et l'ébullioscopie 198
V. Détermination par la cryoscopie 202
VI. Méthode de Ramsay et Schield par l'énergie de surface. . . 204

CHAPITRE VIII

Complexité moléculaire.

Dissociation du chlorhydrate d'ammoniaque. 212
Dissociation du chlorure mercureux 214
Dissociation des hallogènes 217

CHAPITRE IX

Phénomènes de dissolution, de fusion et de solidification des corps simples et des mélanges. Lois générales de la dissolution.

I. Dissolution des gaz dans les gaz 222
II. Dissolution des corps solides dans les liquides 223
Courbes de solubilités 224
Formules d'interpolation. 227
Influence du solvant 227
Détermination des coefficients de solubilité 228
Phénomène de sursaturation 231
Phénomènes accompagnant la dissolution 233
Lois numériques et courbes de solubilité théorique . . . 236
III. Dissolution des gaz dans les liquides 238
IV. Solubilités réciproques des liquides. 241
V. Solubilité dans un mélange de solvants non miscibles . . . 243
Fusion et solidification 245
Fusion des mélanges salins et des alliages 249
Fusion des alliages 251
Solidification des solutions 253

CHAPITRE X

Propriétés générales de la matière à l'état solide. Cristallographie et isomorphisme.

Principes généraux de la cristallographie. 263
Loi des indices rationnels 266
Systèmes critallins 267
Clivage 269
Hémiédrie 270
Dimorphisme 272
Isomorphisme 272
Loi de Mitscherlich 272

CHAPITRE XI

Transformations thermochimiques.

Principe de l'état initial et de l'état final. 279
Principe du travail maximum 281
Loi de Le Chatelier 282
Chaleurs de formation 284
Chaleur de combustion 286
Corps endothermiques et corps exothermiques 287
Calorimètre. 289
Bombe calorimétrique 292

CHAPITRE XII

Les radiations lumineuses et leurs propriétés chimiques. Théories modernes de la matière.

Le spectre lumineux 296
Mesure de l'action chimique de la lumière 297
Lois de l'action photochimique. 298
La photochimie. 300
Action de la lumière sur les substances sensibles 302
Radiations lumineuses : spectroscopie 304
Spectro-photométrie 312
Appareil Hénocque 314
Matière radiante : les théories modernes de la matière. 315
Rayons N 323

CHAPITRE XIII

Isomérie. Doctrine stéréochimique. Doctrine de la labilité.

Isomérie. 324
Stéréochimie du carbone. 325
Principe de la libre rotation. 338
Inactifs et énanthiomorphes. 340
Isomérie éthylénique 343
Chaînes à plusieurs atomes de carbone asymétriques 344
Produits d'asymétrie et grandeur du pouvoir rotatoire 348
La stéréochimie de l'azote 353
Phénomènes de tautomérie 358
Notion de labilité 360

CHAPITRE XIV

Influence de la composition et de la constitution sur les propriétés générales des corps.

I. Propriétés physiques 370
Propriétés additives 370
Points d'ébullition. 375
Relations optiques. 377
Pouvoir rotatoire 381
Radiations lumineuses 388
Structure moléculaire 388
Pouvoir rotatoire magnétique 389
Tension superficielle 390
Dosage des alcools 391
Applications 395
II. Propriétés chimiques 398
Phosphorescence et fluorescence 403
III. Variations des propriétés physiques dans les séries homologues 405

CHAPITRE XV

Relations de la mécanique avec la chimie. Equilibres des systèmes chimiques. Etudes théoriques des réactions.

I. Généralité sur la mécanique chimique 421
Principe des masses 423
II. Equilibres chimiques 426
III. Phénomènes de dissociation 431
Dissociation de l'eau 433
Dissociation de l'anhydride carbonique 434
Dissociation de l'acide chlorhydrique. 435
Lois de la dissociation 435
Dissociation de l'acide iodhydrique 437
Dissociation du carbonate de chaux 438
Attaque du sulfate de baryte par le carbonate de potassium . 439
Action de la vapeur d'eau sur le fer 440
Vaporisation des sels ammoniacaux 440
Dissociation du bioxyde de baryum. 441
IV. Règle des phases et ses conséquences 443
Phases 443
Constituants indépendants 444
Loi des systèmes dont la liberté est égale à l'unité. . . . 445
Loi des systèmes à variance négative 447
Loi des systèmes à variance égale à zéro. 447
Loi des systèmes univariants 448
Loi des systèmes bivariants 448
Loi des systèmes plurivariants 448
Applications des systèmes univariants. 448
Usages de la dissociation à la caractérisation des corps définis 451
Lois de Robin et de Moutier. 452
Représentation graphique des phases de Gibbs et des points d'origine 456
Point quadruple 461
V. Vitesse des réactions. 462
I. Réactions réversibles 462
II. Réactions non réversibles 465
III. Réactions bi-moléculaires 471
IV. Réactions trimoléculaires 472
Phénomènes catalytiques. 473
Influence des agents catalysateurs sur la loi de vitesse d'une réaction 477

CHAPITRE XVI

Phénomènes électrolytiques.

Généralités 482
Nature des électrolytes 486

Lois générales de l'électrolyse 488
Les ions. 489
Loi de la force électromotrice de décomposition. 491
Equivalents électrochimiques 492
Rôle de l'électrolyte dans le transport du courant 493
Actions réciproques des ions 494
Théorie de la dissociation électrolytique 496
Théorie de Swante Arrhénius 498
Coefficients de dissociation 500
Loi d'Ostwald 503
Constantes de dissociation 505
Loi de Rudolphi 508
Charges des ions 510
Vitesse des ions 511
Loi de Kolhrausch. 515
Méthode de détermination de la conductivité moléculaire . . . 520
Tension nécessaire à l'accomplissement des phénomènes électrolytiques 523
Loi d'Ostwald relative aux chaleurs d'ionisation 523
Force contre-électromotrice de polarisation. Loi de Nernst . . . 525
Applications 528
Force contre-électromotrice aux bornes d'une cuve électrolytique ; Formule de Thomson 528
Piles électriques. Etude sommaire de quelques systèmes. 529
Piles à un seul liquide 529
Piles non réversibles à deux liquides. 530
Piles à dépolarisant solides 531
Piles réversibles 531
Etude théorique des piles. 532
Applications de la formule de Nernst. 533
Energie des piles 534
Calcul de la force électromotrice 535
Piles étalon 536
Notions sur les accumulateurs électriques 537
Principes de l'analyse électrolytique 538
Force des acides et des bases. 541
Méthode thermochimique. 543
Table des avidités de quelques acides. 544
Méthode d'Ostwald pour déterminer la force des acides 544
Partage d'une base entre deux acides. 548
Phénomènes d'hydrolyse aqueuse 550

CHAPITRE XVII

Applications de la théorie des ions
Les principes scientifiques de la chimie analytique

Généralités 553
Réactions ioniques. 554

Généralité des réactions ioniques 558
Application de la théorie ionique à la purification des corps . . . 559
Application analytique de la diminution de la force des acides et des bases 561
Précipitation par les acides : anomalies prévues par la théorie . . 563
Solubilité des corps dits insolubles 563
Théorie des indicateurs colorés. 564
Le goût des solutions diluées. 567

CHAPITRE XVIII

Théories générales des phénomènes de fermentation

Généralités 569
Phénomènes de fermentation 571
Equation de vie 579
La fermentation alcoolique 583
Les fermentations alcooliques 587
Fermentations diastasiques 592
Etude mathématique de la fermentation 597
Influence des antiseptiques sur la fermentation alcoolique . . . 598
Mode d'action des diastases 598
Lois des actions diastasiques 609
La constitution des diastases 611
Energie diastasique 612
Théorie physique ou des diastases, propriétés 615
Nature chimique des diastases 616
Considérations générales. 627

LOIS GÉNÉRALES DES ACTIONS CHIMIQUES

CHAPITRE PREMIER

UNITÉS ET MESURES

Pour donner, avec logique, la valeur de toute chose mesurable, il est absolument indispensable d'avoir recours à des nombres soumis à un système d'unités et d'étalons ; c'est ainsi qu'une longueur se mesure en mètres, en kilomètres ou en degrés ; un temps, en minutes en heures ou en jours ; un écart de température, en degrés de l'échelle thermométrique.

Si ces chiffres n'étaient pas rapportés à des unités ou à des étalons, ils n'auraient qu'une valeur momentanée, tout arbitraire, et entraîneraient, dans la pratique, à des difficultés insurmontables.

En chimie, nous faisons appel constamment aux unités physiques, pour déterminer, qualitativement et quantitativement, les lois qui régissent les phénomènes qui nous occupent ; il est donc absolument indispensable d'être familiarisé avec ces unités et de connaître leurs rapports réciproques.

Pendant longtemps, chaque pays a conservé des unités propres n'ayant entre elles, souvent, aucun rapport simple et entraînant toujours dans la pratique à une grande complexité. Ces unités sont encore en usage dans certains pays, quoique les physiciens et les chimistes se soient mis d'accord, à la suite d'une convention internationale, pour adopter un système unique, défini par le choix de trois unités arbitraires, entre lesquelles il n'existe aucune relation, et qu'on appelle les unités fondamentales.

Ces trois unités irréductibles permettent l'établissement d'unités dérivées dont l'ensemble forme un système absolu d'unités.

Ce système, aujourd'hui international, porte le nom de système

centimètre-gramme-seconde ou, par abréviation, *système C. G. S.* et il est défini par les trois unités fondamentales suivantes :

Unité de longueur L : le centimètre.

Unité de masse M : la masse du gramme.

Unité de temps T : la seconde sexagésimale de temps moyen.

On voit que ces unités sont, par nature, absolument indépendantes, donc irréductibles l'une à l'autre ; il existe toutefois, en pratique, une relation utile à connaître entre les deux premières, la masse du gramme étant celle du centimètre cube d'eau.

Ces unités sont rigoureusement définies : le centimètre C, unité de longueur, comme étant la centième partie d'une règle de platine déposée aux archives du Bureau international des poids et mesures, à Paris, et déterminé en 1875 par la Convention du *mètre* ; la longueur de cette règle étant prise à la température de la glace fondante ; la masse du gramme, G, unité de masse, étant la millième partie de la masse d'un cylindre de platine, déposé aux mêmes archives, et qui est l'étalon du kilogramme-masse : cette masse est indépendante de la latitude ou de l'altitude ; enfin, l'unité de temps T est définie comme étant la seconde sexagésimale de temps moyen.

Dans ce système, on définit l'unité de force par la relation qui lie la force f à l'accélération γ imprimée par elle à une masse m

$$f = m\gamma$$

et l'unité C. G. S. de force est celle qui imprime à la masse de *un* gramme, une accélération égale à un centimètre ; elle porte le nom de DYNE. C'est une force très petite, environ le millième de celle que la pesanteur exerce sur la masse d'un gramme (exactement 1/981 à Paris). De cette unité de force dérive l'unité C. G. S. de travail mécanique, qui est la *dyne centimètre*, et qu'on nomme ERG ; l'erg est donc le travail accompli par une dyne dont le point d'application se déplace de 1 centimètre dans le sens de la force. L'unité C. G. S. de vitesse est une vitesse uniforme de un centimètre par seconde ; l'unité C. G. S. d'accélération est celle d'un mouvement dont la vitesse varie régulièrement d'un centimètre par seconde. L'unité C. G. S. de pression est celle d'une dyne, par centimètre carré : c'est la *dyne-centimètre-carré*, soit une pression de 1.1013×10 dynes-centimètres à Paris.

Ces unités C. G. S. sont très petites et conduiraient, en pratique, à des expressions numériques très compliquées ; aussi les a-t-on remplacées par des multiples décimaux convenablement choisis, et dont l'ensemble forme un nouveau système d'unités, dit système d'unités pratiques. Nous allons examiner rapidement ces diverses unités.

Unités géométriques. — Nous avons vu que dans le système C. G. S. l'unité de *longueur* est le centimètre. Cette unité convient généralement bien aux mesures chimiques, mais on a souvent recours aussi au millimètre, au décimètre, au mètre et au kilomètre ; l'*unité de surface* est le centimètre carré dans le système C. G. S. : en pratique, on fait souvent appel aussi au millimètre carré, au décimètre carré et au mètre carré ; l'*unité de volume*, dans le système C. G. S., est le centimètre cube, d'usage fréquent en chimie, mais qu'on remplace aussi par le décimètre cube ou litre, en pratique.

Unités mécaniques. — Nous avons vu que l'unité de vitesse C. G. S. est celle d'un corps se mouvant en ligne droite et d'un mouvement uniforme et parcourant un centimètre en une seconde ; en pratique, on exprime généralement les vitesses en mètres-secondes ; comme unité de vitesse angulaire, le système C. G. S. a établi une unité, le *radian-seconde*, dont la valeur est celle d'un angle dont l'arc est égal au rayon ; l'unité C. G. S. d'*accélération* est le centimètre par seconde ; l'unité C. G. S. de *masse* a été définie de même ; la densité, qui est le quotient d'une masse par un volume, se mesure dans le système C. G. S. en grammes masse par centimètres cubes. On appelle *poids spécifique absolu* d'un corps, le poids de l'unité de volume de ce corps ; c'est donc le quotient d'un poids par un volume ; on appelle *densité relative* d'un corps A par rapport à un second corps B, pris comme terme de comparaison, le rapport des densités absolues de ces deux corps ; enfin, on désigne sous le nom de *poids spécifique* relatif du corps A par rapport au corps B, le rapport de leurs poids spécifiques absolus ; les densités relatives et les poids spécifiques relatifs sont exprimés par les mêmes nombres si l'on opère dans un même lieu. Il est toujours nécessaire d'indiquer à quelle température la prise de densité ou de poids spécifique a été faite.

L'unité C. G. S. de travail, produit d'une force par un chemin parcouru par son point d'application dans la direction de la force, est l'*erg* ; dans le système pratique, le *kilogrammètre*, travail produit par une masse de 1 kilogramme tombant d'une hauteur de 1 mètre ; la puissance, ou quotient d'un travail par un temps, a comme unité C. G. S. l'erg seconde, et, comme unité pratique, le kilogrammètre par seconde. On considère aussi, pratiquement, le *cheval-vapeur*, qui vaut 75 kilogrammètres par seconde, ou le *poncelet*, qui vaut 100 kilogrammètres par seconde. Enfin, on adopte beaucoup plus souvent

encore, comme unité pratique d'énergie, le JOULE qui vaut 10^7 unités C. G. S.

Dans l'étude des gaz et des vapeurs, on fait souvent usage d'une unité de pression absolument empirique, l'*atmosphère*, qui correspond pratiquement à la pression exercée par une colonne de mercure de 76 centimètres de hauteur et de 1 cm^2 de section ; le système C. G. S. ayant établi une unité de force. la *dyne*, il conviendrait d'adopter en pratique cette nouvelle unité ; seulement comme elle est très petite, on la remplacerait avantageusement par un multiple ; on a proposé une unité appelée *barie* et dont la valeur égale 1 mégadyne par centimètre carré et correspond pratiquement à la pression qu'exercerait une colonne de mercure de 76 centimètres de hauteur et de 1 cm^2 de section à la température de 0^0 C. ; pour ramener les évaluations faites dans ce système aux anciennes unités en atmosphères, il suffit de les multiplier par 0,033.

La CHALEUR est une quantité physique de même nature que l'énergie ; elle se manifeste sur un corps par un accroissement de température. La quantité de chaleur W nécessaire pour augmenter la température d'un corps donné est proportionnelle à la masse M de ce corps, à l'accroissement de température θ et à un certain facteur c dépendant de la nature du corps et défini comme étant sa *chaleur spécifique* ; on peut écrire :

$$W = Mc\theta.$$

Les unités utilisées ici ne sont pas logiquement reliées au système C. G. S., mais déterminées empiriquement en partant des propriétés de l'eau.

L'unité absolue de température est la centième partie de l'écart de température existant entre la température de la glace fondante et celle de la vapeur d'eau bouillante à 760, cet écart de température étant mesuré par les variations de volume d'une colonne de mercure enfermée dans une gaîne de verre et dont le zéro se trouve à 273 divisions au delà du point de fusion de la glace : c'est le zéro dit absolu, tel qu'il est adopté aujourd'hui dans tous les calculs et déterminé par des méthodes que nous n'avons pas à envisager ici ; en pratique, le zéro des thermomètres, indique la température de la glace fondante et vaut 273 degrés absolus. On voit qu'on a dû faire appel ici à une propriété arbitrairement choisie une fois pour toutes. Quand on utilise un thermomètre, on admet implicitement que des variations égales de la substance thermométrique correspondent à des variations équivalentes de température. Ce n'est pas toujours exact. On tend à s'en rapprocher le

plus possible, néanmoins, dans la construction des instruments de mesure.

L'*unité de chaleur théorique* est la quantité de chaleur nécessaire pour élever de 1° C. la température de la masse d'un gramme d'eau pris entre o et 4°; elle porte le nom de CALORIE. En pratique, on utilise souvent une unité mille fois plus grande, à laquelle on donne le nom de grande calorie ou de calorie.

La *chaleur spécifique* est le quotient d'une quantité de chaleur par une masse, elle est numériquement égale à la quantité de chaleur emmagasinée par l'unité de masse du corps, lorsque la température croît de 1 degré. L'unité généralement adoptée est celle de l'eau déterminée à une température connue mais encore arbitraire.

Il y a des relations indispensables à connaître, entre les unités d'énergie et les unités de chaleur ; c'est ainsi que la petite calorie vaut 415×10^5 ergs, ou unités C. G. S. d'énergie, et la grande calorie 415×10^8 ergs. Une grande calorie équivaut donc à 423,5 kilogrammètres ; cela veut dire que pour créer une grande calorie, il faut dépenser en travail, par le frottement, par exemple, 423,5 kilogrammètres, et, inversement, qu'une grande calorie, intégralement transformée en travail, donnerait 423,5 kilogrammètres. L'évaluation peut aussi se faire en joules. En effet, un kilogrammètre vaut 9 joules 18, et une petite calorie vaut donc $9{,}81 \times 0{,}4235$, soit 4 joules 18 ; le rapport du joule à la calorie est donc de 0,24 calories.

Les unités ÉLECTRIQUES sont excessivement importantes pour nous, et s'introduisent à chaque instant dans les calculs d'électrochimie. On trouvera dans le cours de l'ouvrage quelques applications. Nous allons rapidement indiquer ici quelles sont les unités théoriques et les unités pratiques qui en découlent. L'unité C. G. S. d'*intensité*, est celle d'un courant de longueur égale à 1 cm qui exerce sur un pôle d'aimant ayant l'unité de masse magnétique, située à 1 cm dans une direction normale au courant, une force égale à 1 dyne. L'unité C. G. S. de *résistance* est celle d'un conducteur qui, traversé par un courant ayant l'unité C. G. S. d'intensité, pendant une seconde, dégage une quantité de chaleur équivalente au travail mécanique d'une dyne centimètre, d'un erg ; l'unité C. G. S. de *force électro-motrice* est la différence de potentiel qui existe aux extrémités d'un conducteur ayant l'unité C. G. S. de résistance, parcouru par l'unité C. G. S. de courant.

Ces deux dernières unités théoriques sont excessivement petites ; en pratique, on a remplacé ces unités théoriques par des multiples décimaux ; l'unité pratique de résistance est l'OHM qui vaut 10^9 unités

C. G. S. ; l'unité pratique de force électro-motrice est le VOLT qui vaut 10^8 unités C. G. S. ; ces deux unités étant ainsi définies, il en résulte que l'unité pratique d'intensité ou AMPÈRE vaut 10^{-1} unités C. G. S. L'unité pratique de puissance électrique est le WATT, qui vaut 10^7 dynes-centimètres-secondes. On exprime aussi très souvent la puissance en kilowatt, il vaut 102 kilogrammètres-secondes.

L'unité C. G. S. de *quantité* d'électricité est celle qui est mise en jeu dans un courant ayant l'unité d'intensité pendant l'unité de temps. L'unité pratique est celle qui est mise en jeu par un courant de un ampère pendant une seconde. Elle porte le nom de COULOMB et vaut $\frac{1}{10}$ de l'unité C. G. S.

Ces unités pratiques ont été définies rigoureusement par un congrès international ; c'est ainsi que l'OHM international, est la résistance offerte à un courant électrique constant, par une colonne de mercure, à la température de la glace fondante, de 14,4521 grammes-masse, d'une section transversale constante, et d'une longueur de 106.3. cm ; l'AMPÈRE international est représenté par le courant constant qui, traversant une solution d'azotate d'argent dans l'eau, dépose l'argent à raison de 0,00118 gramme par seconde ; le VOLT international est la force électromotrice qui, appliquée d'une façon constante à un conducteur dont la résistance est de 1 ohm international, produit un courant de 1 ampère international elle est représentée pratiquement par les $\frac{1000}{1434}$ de la force *é.-m* de l'élément *Clark* à 15°C. Le JOULE international, unité de travail, est l'énergie dépensée en 1 seconde, par 1 ohm international, traversé par un courant de 1 ampère international. C'est la puissance d'un watt-seconde. On a, entre le joule, le watt et le kilogrammètre les relations suivantes :

$$1 \text{ watt} = \frac{\text{joule}}{\text{seconde}} = 0.102 \frac{\text{kgm}}{\text{seconde}}$$

$$1 \text{ kilowatt} = 1000 \frac{\text{joules}}{\text{secondes}} = 102 \frac{\text{kgm}}{\text{secondes}}.$$

On a, en outre :

$$1 \text{ cheval} = 78 \frac{\text{kgm}}{\text{seconde}} = 736 \frac{\text{joules}}{\text{secondes}} = 736 \text{ watts.}$$

$$1 \text{ kilowatt} = 1 \text{ cheval } 36.$$

En résumé les diverses unités pratiques dont on fait usage sont :

Travail

1° kilogrammètre.
2° joule = 0 kgm 102 (1 kgm = 9 joules 81).
3° watt-seconde = 1 joule = 0 kgm 102.
4° watt-heure = 367.000 kgm.
5° kilowatt-heure = 367 kgm.
6° cheval-heure = 270.000 kgm.

Puissance

1° $\frac{\text{kilogrammètre}}{\text{Seconde}}$.

2° watt $= 1 \frac{\text{joule}}{\text{seconde}} = 0 \frac{\text{kgm}}{\text{seconde}} 102 =$ 0 cheval-vapeur 00136.

3° kilowatt $=$ 1000 watts $= 1000 \frac{\text{joules}}{\text{secondes}} = 102 \frac{\text{kgm}}{\text{seconde}}$

4° cheval-vapeur $= 75 \frac{\text{kgm}}{\text{seconde}} =$ 736 watts = 0 kilo 736.

Chaleur

1° calories = 0 kgm. 426 = 4 joules 18.
2° joules = 0 cal. 24.

On appelle *dimension d'une unité*, ou *formule de dimension* d'une unité dérivée, la relation qui lie cette unité aux unités fondamentales : ainsi, l'unité dérivée de surface, varie comme le carré de l'unité fondamentale de longueur. Ses dimensions sont :

$$S = L^2.$$

Ce qui revient à dire que l'unité de surface est de dimension, deux en longueur, zéro en masse, et zéro en temps. L'unité de volume est de dimension trois en longueur, soit :

$$V. = L^3.$$

D'une façon générale dans le système C. G. S. une unité dérivée N se trouve reliée aux trois unités fondamentales représentées par les symboles LMT, par une expression de la forme :

$$N = L^{\alpha} M^{\beta} T^{\gamma}.$$

Une telle formule exprime ce qu'on appelle les dimensions de l'unité primitive qui est de dimension, α en longueur, β en masse, γ en temps.

Ce genre de notation est bon à connaître.

CHAPITRE II

LOIS FONDAMENTALES : NOMBRES PROPORTIONNELS LA THÉORIE ATOMIQUE ET LES POIDS ATOMIQUES FORMULES ET ÉQUATIONS CHIMIQUES

L'étude de la composition qualitative et quantitative des corps, a amené la découverte d'un certain nombre de lois, les unes rigoureuses et les autres approchées.

Sur ces lois sont basés le système des nombres proportionnels et celui des poids atomiques, qui dérive de la théorie atomique. Les chimistes sont aujourd'hui d'accord pour exprimer leurs résultats expérimentaux, suivant des expressions schématiques construites à l'aide de cette dernière théorie, proposée par DALTON au début du siècle dernier, mais dont la conception remonte à LEUCIPPE, qui considérait l'Univers comme formé de particules très ténues, qu'il appelait des atomes, qui étaient susceptibles, dans l'hypothèse originelle, de se transporter dans le vide, et étaient par suite, doués d'un mouvement éternel.

Le système des nombres proportionnels et celui des poids atomiques se sont, pendant longtemps, partagé les faveurs des chimistes ; mais aujourd'hui, malgré les efforts de quelques chimistes français, la théorie atomique l'a emporté et s'est montrée la plus féconde et la plus vraie.

Elle fut proposée par DALTON au début du siècle dernier ; à l'époque de sa conception, les faits qu'elle avait à expliquer étaient peu nombreux ; cependant, malgré que leur nombre ait augmenté et se soit accru en complexité, elle se présente de nos jours comme susceptible de rendre encore de grands services.

Ces deux théories sont reliées à une notion importante et que nous pouvons supposer connue ; c'est celle des *corps simples* ou *éléments*. Le concept d'un corps simple, dans le sens chimique, est celui d'un corps non décomposable. Il ne s'ensuit pas évidemment de ce qu un

corps n'a pas pu être décomposé, qu'il soit réellement indécomposable, et que nous ne puissions arriver un jour à effectuer cette décomposition. Mais, si nous ne pouvons nous prononcer avec certitude sur la nature indécomposable de nos corps simples, nous pouvons toutefois affirmer presque avec certitude que si les éléments sont composés, ils le sont tous au même degré.

Le nombre des corps simples actuellement connus s'approche de 80. Nous en donnons la liste complète à la fin de ce chapitre.

Avant d'étudier plus avant l'une ou l'autre de ces deux théories, il convient de voir, rapidement, les lois générales qui leur ont servi d'assise.

I. — **Loi de la conservation de la masse, ou Loi de Lavoisier** (1785)

Elle peut s'énoncer comme suit : *Lorsqu'une substance homogène subit une transformation et qu'elle se convertit en une ou plusieurs autres substances homogènes, la masse ne change pas.*

Cette Loi a été vérifiée par Lavoisier lui-même qui l'avait énoncée sous la forme philosophique que « rien ne se perd ni ne se crée dans les œuvres de la nature et de l'art ». Depuis Lavoisier, cette loi a été très souvent vérifiée et il suffira de signaler, au siècle dernier, les beaux travaux analytiques de Stass, chimiste belge, et tout récemment ceux de Landvolt, chimiste allemand, qui, en opérant en vases clos et avec de très grandes précautions expérimentales, est arrivé à la vérifier au millième près.

II. — **Loi des proportions définies, ou Loi de Proust** (1805)

Lorsque deux corps homogènes se combinent de façon à en donner un troisième également homogène, le rapport des poids qui prennent part à la combinaison est constant ; ou bien encore : *Si deux corps se combinent pour en donner un troisième, le rapport des poids entrés en combinaison est constant.*

La traduction de cette loi en langage ordinaire est aisée : soit deux corps simples, A et B, s'unissant pour donner un composé C, et désignons par a et b les poids de A et B qui forment le nouveau composé C, l'expérience montre que, quel que soit le mode de forma-

tion du composé C, quel que soit le procédé employé pour l'analyser, les poids P′ et P″ des composants A et B contenus dans C sont toujours tels que l'on ait :

$$\frac{P'}{P''} = \frac{a}{b}.$$

Cela revient à dire que deux échantillons d'un même corps homogène renferment les mêmes corps dans un rapport constant. Ainsi, soit un échantillon de chlorure de potassium ; il est formé de chlore et de potassium. D'après la loi, tous les échantillons de chlorure de potassium existants sont nés de l'union du chlore et du potassium dans les mêmes rapports, et cette loi se présente à nous comme une propriété absolument générale des corps.

Cette loi, qui indique des rapports de combinaison, montre, par cela même, qu'il y a, dans la nature en particulier, des substances en apparence homogènes, qui sont formées d'autres substances homogènes. Des études approfondies faites notamment, par Stass et Berzélius, ont prouvé qu'il en était bien ainsi, et qu'il n'existe qu'un petit nombre de corps réellement irréductibles à des composants plus simples et que, pour cette raison, on a appelés des corps simples, ou éléments.

Dès le début du XIXe siècle, les chimistes se sont évertués à rechercher ces constituants des corps homogènes, et ce travail gigantesque, poursuivi jusqu'à nos jours, a restreint de plus en plus le nombre des substances réellement homogènes indédoublables en constituants élémentaires, de sorte que finalement, on s'est buté à environ 80 corps homogènes élémentaires que tout l'art du chimiste n'est pas encore parvenu à dédoubler en éléments plus simples, et que, pour cette raison, et pour cette raison seulement, nous considérons, un peu arbitrairement peut-être, comme éléments de toute chose matérielle.

Dans un but de simplification facile à comprendre, on a attribué à chacun de ces éléments dits simples, un symbole particulier, lequel correspond à leur nom en langage ordinaire, et auquel, dans la suite, on a été amené à donner une signification plus étendue, comme nous le verrons dans quelques instants.

III. — Loi des proportions multiples, ou de Dalton

L'expérience a montré que parmi les corps simples susceptibles de se combiner entre eux, il en est qui sont aptes à donner naissance à

plusieurs substances homogènes lorsqu'on les prend deux à deux, au hasard, tels le fer et l'oxygène.

Tous ces corps sont des corps homogènes, et par conséquent les corps simples qui leur ont donné naissance se sont combinés entre eux suivant des proportions définies. La loi de DALTON régit ce fait expérimental et dit : que *si l'on considère deux corps simples* A *et* B *capables de donner par combinaison plusieurs corps homogènes, et que si l'on fait un tableau des poids successifs de* B *qui se combinent à un seul et même poids de* A, *ces poids sont entre eux, dans des rapports rationnels et généralement simples.*

Comme exemple illustrant cette loi, on cite volontiers la série des composés oxygénés de l'azote ou du fer, ou bien encore la série méthanique, en chimie organique. Considérons le cas de la série des oxydes du fer. On connaît un oxyde dit ferreux et qui se retrouve dans le sulfate de fer combiné à l'acide sulfurique ; cet oxyde renferme 8 grammes d'oxygène pour 28 grammes de fer. Si la loi est vraie, les poids P et P′ de fer et d'oxygène contenus dans les différents oxydes de fer, devront satisfaire à la relation :

$$\frac{P}{P'} = \frac{m \times 28}{n \times 8}$$

ou, en remarquant que $P' = 8$, à la relation :

$$P = \frac{m \times 28}{n}$$

c'est ce que l'expérience confime.

C'est ainsi que dans le sesquioxyde de fer on a, pour 8 grammes d'oxygène, $28 \times \frac{2}{3}$ de fer ; dans l'acide ferrique, pour 8 d'oxygène, $\frac{1}{3} \times 28$ de fer, et dans l'oxyde salin, pour 8 d'oxygène, $\frac{3}{4} \times 28$ de fer. On pourrait multiplier les exemples à volonté.

IV. — Loi des poids ou nombres proportionnels, dite Loi de proportionnalité

Considérons un corps simple absolument quelconque, mais susceptible de se combiner à un grand nombre d'autres corps B. C. D..., et soit A ce corps.

Admettons que parmi les divers groupes de combinaisons de A, et des corps B. C. D., etc., on fasse choix d'une combinaison quelconque et dont on détermine analytiquement la composition en poids, et qu'on trouve que ces combinaisons renferment, pour un même poids a du corps A, des poids b. c. d., etc., des corps considérés B. C. D., etc., etc.

D'après la loi précédente, si A. B. C. D., etc., se combinent entre eux suivant d'autres proportions, les poids Pa, Pb, Pc, Pd, etc., des corps A. B. C. D., etc., contenus dans ces composés, devront satisfaire aux relations :

$$\frac{Pa}{Pb} = \frac{ma}{nb} \quad \frac{Pa}{Pc} = \frac{ma}{nc} \quad \frac{Pa}{Pd} = \frac{ma}{nd}, \text{ etc.,}$$

et en donnant à PA la valeur a, on a :

$$Pb = \frac{nb}{m} \quad Pc = \frac{nc}{m} \quad Pd = \frac{nd}{m}, \text{ etc.}$$

Ce qui revient à dire que les poids des corps simples B. C. D. qui s'unissent au même poids a du corps A, pour former les différents composés sont des multiples simples ou fractionnaires des nombres b. c. d., etc.

Il résulte de là que le tableau :

A.	B.	C.	D...
a.	b.	c.	d...

donne les diverses proportions, en poids, suivant lesquelles les corps simples B. C. D., etc., peuvent se combiner au corps A. Ce tableau peut donc être appelé, avec raison, *tableau des nombres proportionnels* au corps A. Il donne aussi les rapports en poids, suivant lesquels les corps B. C. D., etc., peuvent se combiner entre eux, et il permet de connaître les rapports, en poids, suivant lesquels les différents corps simples B. C. D., etc., peuvent s'unir entre eux ; nous avons donc bien réalisé un véritable tableau de nombres proportionnels.

Pour que ce tableau soit utilisable pratiquement et renferme un grand nombre de poids proportionnels, il convient de choisir le corps A convenablement ; en pratique, on fait généralement appel à l'oxygène. On peut prendre un poids quelconque d'oxygène, par exemple le nombre 100, et cette convention faite une fois pour toutes, on peut obtenir une table de nombres proportionnels très étendue, en analysant les différentes combinaisons oxygénées, et, comme les corps

simples B. C. D., etc., peuvent former avec le corps pris comme base différentes combinaisons, on peut trouver, pour un même poids de corps type, des poids différents, *b*. *b'*. *b''*., etc., *c*. *c'*. *c''*., etc., *d*. *d'*. *d''*., etc , pour les corps simples B. C. D., etc. On s'appuie sur d'autres propriétés pour choisir parmi tous ces nombres celui que l'on doit inscrire dans la table.

Cette méthode permet de déterminer le poids proportionnel d'un assez grand nombre de composés ; quand le corps dont on cherche le poids proportionnel ne s'unit pas à l'oxygène, on peut encore fixer le nombre devant figurer dans le tableau en déterminant le poids de ce corps qui s'unit à des nombres proportionnels déjà trouvés, *p*. *q*. *r*., etc.; le nombre proportionnel du corps considéré sera évidemment le nombre ainsi déterminé, un multiple ou un sous-multiple de ce nombre.

On voit facilement qu'il peut exister une infinité de systèmes de nombres proportionnels, suivant le corps A pris comme base, et la valeur donnée au poids *a* envisagé ; en pratique, on convient de fixer ces nombres en cherchant à se rapprocher le plus possible des conditions suivantes :

1° Les différents composés doivent être représentés par des formules très simples ;

2° Ces formules doivent être telles que les composés possédant des propriétés chimiques analogues soient représentés par des formules analogues.

Tout est arbitraire dans les tableaux des nombres proportionnels. En pratique, on choisit l'oxygène comme corps type. Pourquoi ? Aucune raison péremptoire n'a présidé à ce choix. En pratique encore, on a pris un poids d'oxygène de 16 grammes, et cela tout à fait arbitrairement, et quand un composé donne diverses combinaisons, on en choisit une arbitrairement. Malgré cet arbitraire, les nombres du tableau jouissent d'une propriété générale. Prenons deux corps simples quelconques, qui y soient inscrits et susceptibles de se combiner entre eux, l'hydrogène et le chlore, par exemple ; puis analysons la combinaison qu'ils forment, de façon à connaître le rapport de combinaison.

On le trouve égal à :

$$\frac{\text{Hydrogène}}{\text{Chlore}} : \frac{1.0076}{35.453}$$

et on remarque immédiatement que les nombres ainsi obtenus, mul-

tipliés dans le cas précédent par 2, donnent les nombres du tableau obtenus avec l'oxygène, et d'une façon absolument générale on constate qu'un tableau de nombres proportionnels étant donné il est toujours possible d'exprimer le rapport de deux corps considérés en se servant des nombres du tableau, qu'on multiplie, s'il le faut, par un facteur simple. On peut donc énoncer la propriété du tableau des nombres proportionnels, en disant qu'il permet d'exprimer le rapport de combinaison de deux corps simples, quelconques, au moyen du rapport de leurs poids proportionnels, multipliés, s'il le faut, par un facteur rationnel, ordinairement simple.

Ainsi, considérons le tableau suivant, contenant les rapports, en poids, de quelques combinaisons oxygénées, avec 16 grammes d'oxygène ; on a :

16 grammes d'oxygène s'unissent à 2 gr. 0152 d'hydrogène.
— 70,906 de chlore.
— 28,082 d'azote.
— 12,41 de phosphore.
— 78,30 de potassium.
— 65,30 de zinc.
— 37,33 de fer.

Considérons la combinaison du chlore et du zinc, l'analyse nous donne le rapport suivant :

$$\frac{Zn}{Cl} = \frac{65,40}{70,906}$$

et l'on voit immédiatement que le résultat expérimental pourrait être prévu directement, à l'aide du tableau.

De même le chlore et le potassium donnent :

$$\frac{K}{Cl} = \frac{39,15}{35,453} = \frac{\text{nombre du tableau} \times 1/2}{\text{nombre du tableau} \times 1/2}$$

le chlore et le fer :

$$\frac{Fe}{Cl} = \frac{55,88}{70,906} = \frac{\text{nombre du tableau} \times 3/2}{\text{nombre du tableau} \times 1}$$

le chlore et le phosphore :

$$\frac{P}{Cl} = \frac{31.025}{106,359} = \frac{\text{nombre du tableau} \times 5/2}{\text{nombre du tableau} \times 3/2}$$

Le tableau permet donc, si l'on s'en tient à ces exemples, d'exprimer, de façon rigoureuse, les rapports de combinaisons des corps entre eux. Si on l'examine de près, on remarque que les nombres établis en prenant $a = 100$ = oxygène, sont tous divisibles par le plus petit d'entre eux, celui de l'hydrogène 12.5, et, qu'en particulier, si on prend arbitrairement 1 comme nombre proportionnel de l'hydrogène, le nombre proportionnel de l'oxygène est représenté par le nombre 8 ; aussi, pour simplifier le tableau, a-t-on convenu de représenter toujours le nombre proportionnel de l'hydrogène par le nombre 1.

Néanmoins, quelle que soit la base choisie, celle-ci est entièrement arbitraire et on peut établir autant de systèmes de nombres proportionnels qu'on le voudra ; c'est pour cela que, peu à peu, pour arriver à une entente générale, et relier entre elles toutes les lois de la chimie, on a adopté un système théorique jouissant absolument des mêmes avantages que le système expérimental, reposant comme lui sur les lois rigoureuses de la chimie, les comprenant, mais nous donnant en outre un système de poids rationnels, et tellement rationnel, qu'il s'est imposé à tous les chimistes.

Ce système est celui engendré par la DOCTRINE ATOMIQUE.

Les lois qui ont servi à établir cette hypothèse sont les mêmes que celles qui servent à appuyer les poids proportionnels ; on y ajoute quelques relations importantes, ayant trait aux combinaisons des corps gazeux ou gazéifiables, mises en lumière par Gay-Lussac, et connues sous le nom de **lois de Gay-Lussac**. Ces lois sont les suivantes :

I. Loi. — *Lorsque deux gaz se combinent, les volumes des gaz qui réagissent l'un sur l'autre sont toujours dans des rapports très simples.*

Lorsque deux corps gazéifiables se combinent, l'union se fait dans des rapports tels que les volumes des vapeurs correspondants, mesurés dans les mêmes conditions, sont entre eux dans des rapports très simples.

II. Loi. — *Si le produit de la combinaison est lui-même gazeux ou susceptible d'être réduit en vapeur, on constate, en outre, un rapport simple entre la somme des volumes combinés et le volume de la combinaison.*

La première loi peut être illustrée par la combinaison des hallogènes avec l'hydrogène, qui a lieu volume à volume ; par la combinaison de

l'oxygène ou du soufre avec l'hydrogène, qui s'effectue entre un volume des premiers et deux volumes du second ; par la combinaison de l'azote avec l'hydrogène, combinaison qui a lieu entre un volume du premier et trois volumes du second.

La seconde loi est non moins intéressante ; dans l'acte de la combinaison, le volume occupé peut demeurer invariable ; c'est le cas, quand l'union a lieu volume à volume, pour des gaz simples ; il y a, au contraire, contraction quand la combinaison se fait entre deux gaz composés, ou un gaz composé et un gaz simple, notamment entre l'acide chlorhydrique et l'ammoniaque, l'éthylène et le chlore. On avait cru trouver des exceptions à cette loi ; la doctrine atomique, aidée de la mesure des densités de vapeurs, a pu montrer qu'il n'en est rien.

La théorie atomique repose sur une hypothèse faite sur la constitution intime de la matière, qu'on suppose composée de particules infiniment petites et d'un ordre de grandeur moindre que les longueurs d'ondes lumineuses, mais dont on n'a pu encore démontrer l'existence, si ce n'est par la théorie. Il importe de savoir que, l'existence de ces particules viendrait elle-même à être démontrée fausse, que les conséquences de la théorie n'en subsisteraient pas moins. Ces particules ou atomes sont supposés insécables, non pas qu'ils soient trop petits pour pouvoir être partagés de nouveau, car la pensée peut concevoir toute quantité comme divisible, mais bien parce que, dans notre hypothèse, cette division leur ferait perdre l'individualité qui en fait des matières distinctes. Nous les supposons résister à toutes les forces qu'on peut leur appliquer qu'elles soient mécaniques ou chimiques, et si l'on venait à subdiviser à nouveau l'un quelconque de ces corps, on obtiendrait seulement deux espèces nouvelles d'atomes.

Dans l'état actuel des esprits, un corps simple nous apparaît comme une agglomération d'atomes spécifiques, qui le caractérisent, et qui sont tous de même poids et de même forme géométrique. Leur poids, seule chose qu'il nous importe de connaître, est excessivement faible ; il y a autant d'atomes que de corps simples, et leur poids est le même pour une même substance ; leur poids absolu est inconnu ; ce que l'on connaît, ce sont les poids relatifs des atomes entre eux.

Chacun de ces atomes est considéré, par pure hypothèse, comme animé d'un mouvement rapide de rotation et de translation ; il est un centre de matière et d'énergie, comparable, dans l'infiniment petit, à ce qu'est le soleil dans la mécanique céleste. Sa masse, et les lois de son mouvement déterminent son individualité, et l'atome, personnification des idées inséparables de matière et d'énergie, est indestructible.

On admet que sous l'action d'une force particulière, appelée l'affinité chimique, et dont la vraie signification sera donnée plus loin, les atomes peuvent se serrer les uns contre les autres, s'attirer lorsqu'ils sont assez rapprochés, et former ainsi de petits touts constituant de petites masses indépendantes, chacune de ces petites masses étant dans le corps total à une distance plus considérable des masses environnantes que les atomes de cette masse ne le sont entre eux. On admet aussi que les atomes ne s'y touchent pas, ne sont pas accolés l'un à l'autre, comme les cellules dans un tissu, mais qu'ils laissent entre eux des vides, des intervalles interatomiques; cette petite masse a été nommée molécule. Une molécule n'est donc qu'un assemblage d'atomes. Ces molécules sont douées de propriétés très curieuses, dont l'étude sera faite dans la suite avec détails; tout se passe comme s'il existait des molécules uniatomiques.

L'atome est nécessairement un corps simple par définition même, mais une molécule peut être simple ou composée de plusieurs atomes susceptibles d'échanger entre eux des affinités. Les molécules d'un corps sont séparées entre elles par des vides dits intervalles moléculaires plus grands que l'intervalle atomique; et de l'affinité réciproque des molécules naît la cohésion moléculaire : celle-ci, excessivement faible dans les gaz, croît, de l'état liquide à l'état solide, en passant par toutes sortes d'intermédiaires, et le fait qu'un corps est solide, liquide ou gazeux est une propriété moléculaire. Au contraire, l'individualité chimique, le fait d'être du soufre, de l'oxygène, de l'arsenic, enfin un corps composé quelconque, est une propriété atomique.

La molécule est un édifice d'atomes. C'est elle qu'on représente par une formule, l'atome recevant un symbole et, pour les chimistes, molécule n'a pas le sens étymologique de masse très petite, ou de particule, usité en mécanique ou en physique.

Prenons un bloc de chlorate de potasse, il doit être considéré comme formé de molécules de chlorate de potasse, chacune de ces molécules étant elle-même formée de l'assemblage d'atomes de potassium, de chlore et d'oxygène. Toutes les molécules de chlorate de potasse ont une composition identique, c'est ce qui permet d'avoir du chlorate de potasse homogène. N'importe quel corps peut être considéré comme formé de molécules identiques entre elles, comme forme et comme constitution chimique, si le corps est homogène; si le corps est hétérogène, ces molécules sont d'espèces différentes, leur forme et leur constitution chimique n'est pas la même.

Telles sont, en leurs grandes lignes, les notions qui ont servi à éta-

blir la théorie atomique, et auxquelles Avogadro et Ampère ont ajouté l'hypothèse suivante qui ne s'applique qu'aux gaz et aux vapeurs, et qui porte le nom de **Loi d'Avogadro-Ampère** : *Des volumes égaux V. de gaz ou de vapeur, mesurés à la même température* t, *et à la même pression H, renferment toujours le même nombre*, n, *de molécules*. Nous verrons que cette hypothèse sert de point de départ à la détermination des poids moléculaires ou poids relatif des molécules.

La théorie atomique a su s'implanter aujourd'hui d'une façon absolue dans tout le domaine de la chimie ; elle s'est montrée bonne dans toute l'acception du mot, non seulement parce qu'elle a permis d'expliquer tous les phénomènes connus au moment où elle est née, mais aussi parce qu'elle s'applique à ceux qu'on a découverts depuis, et elle a permis, en outre, d'en prévoir un bon nombre. Etre bonne, ne veut pas forcément dire qu'elle soit vraie, mais bien qu'il y a avantage à la conserver et à s'en servir, soit pour la clarté de nos raisonnements, soit pour faciliter et guider nos recherches.

Peu importe qu'elle soit vraie ou fausse, mais puisqu'elle est susceptible de rendre des services, nous avons le devoir de la conserver et de nous en servir. Nous allons montrer, du reste, qu'elle explique avec précision les quatre lois fondamentales de la chimie et que, par ce seul fait, elle répond aux conditions d'une bonne théorie chimique.

I. — *La loi de la conservation de la masse* ou **Loi de Lavoisier** si elle n'avait précédé la doctrine atomique, en aurait été une conséquence logique, et son énoncé n'aurait plus eu de raison d'être. En effet, on conçoit très bien, d'après ce qui précède, que si on décompose un corps, on ne peut le faire qu'en isolant ses atomes constituants, mais ceux-ci ont une masse réelle et ne peuvent disparaître.

De même, si on construit un corps, on est forcément obligé d'employer à cette édification des atomes isolés existant auparavant, car on ne crée rien, on change simplement de place un certain nombre d'atomes, ce qui montre bien que la loi de Lavoisier est tout entière contenue dans l'énoncé lui-même de la théorie atomique.

II. — La théorie atomique permet d'expliquer avec la même facilité la **Loi de Proust**. Celle-ci nous dit en effet, que quelle que soit la façon dont on fabrique un corps homogène, le rapport du poids des composants est constant. Prenons un corps quelconque, une molécule d'acide acétique par exemple ; elle est formée d'atomes de carbone,

d'hydrogène et d'oxygène ; et l'analyse nous apprend que les rapports y sont de 2 atomes de carbone, 4 atomes d'hydrogène et 2 atomes d'oxygène; si l'on veut construire une molécule identique à celle-ci, il suffira de réunir ces trois espèces d'atomes, pris suivant le rapport précédent ; les atomes devront être placés de façon à obtenir leur assemblage de la même façon. et on obtient ainsi des molécules en aussi grand nombre qu'on le voudra. et en tous points semblables entre elles : il n'y a là qu'une question de construction et d'assemblage, et cela nous amène à une conséquence plus importante encore qui montre la fécondité réelle de la doctrine atomique. Si réellement nous n'avons ici qu'une question de construction à envisager, il semble qu'il devra être possible de faire, en variant les conditions de construction, des édifices moléculaires différents, des corps différents, quoique renfermant le même nombre d'atomes constituants. Et il en est bien ainsi. Nous connaissons en chimie, un grand nombre de corps ayant même formule. composés des mêmes éléments, et qui cependant sont différents : ce sont les corps isomères ; ils ne diffèrent entre eux que par l'arrangement interne des atomes constituants.

La première fois qu'on a rencontré ces corps, on a été fort embarrassé pour expliquer leurs divergences de propriétés ; c'est alors qu'on s'est aperçu que la théorie atomique avait, depuis longtemps, prévu le cas. On ne sait pas toujours comment sont disposés les atomes constituants dans ces composés, mais ce dont on est absolument certain cependant, c'est que si, dans une combinaison renfermant le même nombre d'atomes de même espèce, ces atomes sont différemment placés l'un par rapport à l'autre, on obtient des molécules différentes, des corps différents.

III. — La théorie permet d'expliquer très facilement aussi la **Loi de Dalton**. Elle nous dit en effet, que certains corps peuvent se combiner avec un même corps pour donner différents composés, mais qu'il y a toujours un rapport simple entre les différentes quantités de ces corps qui s'unissent au corps pris comme type de comparaison. Or, supposons que nous nous proposions de faire synthétiquement la série des composés oxygénés de l'azote ; le moyen le plus pratique consisterait à prendre deux atomes d'azote et à les unir successivement à un, deux, trois, etc., atomes d'oxygène. Cette méthode se présente tout naturellement à l'esprit des atomistes. Peu nous importe, présentement, de savoir si elle est pratiquement possible, il nous suffit qu'elle le soit théoriquement. Or, ce faisant, on énonce simplement la *Loi des*

proportions définies. Nous avons combiné en effet, à un poids fixe et déterminé d'azote, des poids croissants, entiers d'oxygène, et l'on voit immédiatement que si nous avons eu des nombres entiers, c'est grâce à la théorie atomique. Il convient de rappeler aussi que DALTON avait pu prédire théoriquement cette loi, et que le raisonnement qui précède est le sien. Elle n'a été vérifiée qu'après coup par BERZÉLIUS.

IV. — La **Loi de proportionnalité** est ici identiquement la même; il suffit de reprendre le raisonnement fait précédemment en parlant constamment atomiquement; c'est ce que nous allons faire: soit un corps simple quelconque, et soit ε le poids d'un atome de ce corps type. Nous allons combiner le corps type aux corps A.B.C.D., etc.; ce sont, naturellement des poids différents de ε, mais de même ordre, et que nous supposons parfaitement connus.

Combinons ε à A, nous obtiendrons une combinaison qui sera formée de molécules et contiendra un nombre entier α' d'atomes ε et un nombre α d'atomes de A ; le poids de la molécule sera :

$$\alpha\,A + \alpha'\varepsilon.$$

α et α' sont inconnus, mais on les sait entiers. Cherchons le poids proportionnel de A, c'est évidemment :

$$\frac{\alpha A p}{\alpha' \varepsilon.}$$

si $p.$ représente le poids déterminé arbitrairement du corps type considéré qui sert de base dans le système adopté.

Opérons de même maintenant avec B ; on a successivement le poids moléculaire :

$$\beta B. + \beta'\varepsilon$$

et le poids proportionnel :

$$\frac{\beta B.p.}{\beta' \varepsilon.}$$

De même C nous donnera :

$$\gamma.C. + \gamma'\varepsilon$$

et :

$$\frac{\gamma C p}{\gamma' \varepsilon} \text{ etc.}$$

On peut ainsi construire de toutes pièces un tableau de poids pro-

portionnels dans lequel, au lieu de nombres arithmétiques, on a des nombres algébriques, mais qui jouissent toujours de la propriété précédemment énoncée, à savoir que quelle que soit la combinaison considérée entre deux éléments du tableau, on peut exprimer le rapport de combinaison de ces deux éléments, en utilisant les nombres du tableau multipliés parfois par un nombre simple.

Soit, en effet, deux corps A et B ; soit

$$n\,\mathrm{A} + n'\,\mathrm{B},$$

le poids de la molécule résultant de leur union ; le rapport des poids entrés en combinaison est :

$$\frac{n\mathrm{A}}{n'\mathrm{B}}$$

ou :

$$\frac{n\mathrm{A}}{n'\mathrm{B}} = \frac{\dfrac{\alpha \mathrm{A} p}{\alpha' \varepsilon} \times n \times \dfrac{\alpha'}{\alpha}}{\dfrac{\beta \mathrm{B} p}{\beta' \varepsilon} + n' + \dfrac{\alpha'}{\alpha}}$$

C'est-à-dire :

$$\frac{n\mathrm{A}}{n'\mathrm{B}} = \frac{\text{poids proportionnel de A}}{\text{poids proportionnel de B}} \times \frac{n}{n'} \times \frac{\alpha'}{\alpha} \times \frac{\beta'}{\beta}$$

Expression rationnelle et entière grâce à la théorie atomique.

Telles sont les lois qui servent de base à la théorie atomique. On peut se demander pourquoi on ne raisonne pas sur le poids absolu des atomes, ce qui serait très rationnel et simplifierait beaucoup toutes les discussions. Il y a, à cela, une raison majeure : c'est que les poids atomiques nous sont absolument inconnus, et que nous ne disposons d'aucun procédé permettant de les obtenir ; mais les poids relatifs jouissent des mêmes propriétés, et c'est eux que d'un accord commun, on désigne sous le nom de poids atomiques. D'après des calculs très spéculatifs on est arrivé à déterminer l'ordre de grandeur des atomes qui péseraient environ $1 + 10^{-22}$ de milligrammes. La définition la plus logique qu'on puisse donner de ces poids atomiques est la suivante : les poids atomiques sont des nombres qui sont proportionnels aux poids absolus des atomes, et dont l'un d'eux peut être pris arbitrairement, avec une valeur quelconque.

Grâce à cette convention, il devient possible de relier ensemble les divers systèmes de notations, celui des poids proportionnels, et celui

dérivé de la théorie atomique : il suffit, en effet, de prendre le même corps type, comme base. DALTON avait choisi l'hydrogène à cause de la petitesse de son poids proportionnel ; BERZÉLIUS, au contraire, fit choix de l'oxygène, par suite de la facilité qu'on a à lui comparer les poids proportionnels des autres éléments. L'hydrogène en effet, ne donne pas beaucoup de combinaisons bien définies et faciles à analyser avec les autres éléments, ce qui oblige, quand on le prend comme corps type, à faire usage d'un moyen indirect de comparaison.

Encore aujourd'hui, on utilise cependant ces deux corps ; les uns prennent l'hydrogène égal à l'unité, les autres prennent l'oxygène, auquel ils donnent la valeur 16. La principale raison pour laquelle on a fixé l'oxygène à 16 tient à ce fait, qu'en prenant ce chiffre, l'hydrogène est sensiblement égal à l'unité, en sorte que pratiquement, qu'on prenne l'hydrogène ou l'oxygène comme base ou corps type, on arrive à un même système de poids atomiques.

En réalité le rapport $\frac{H}{O}$ n'est pas égal à $\frac{1}{16}$ mais à $\frac{1}{15.88}$ en sorte que pour passer du système où $H = 1$ au système où $O = 16$, et réciproquement, il faut multiplier ou diviser par 1.0075. Pratiquement, on admet l'équivalence des deux systèmes.

Théoriquement, si on représente par ε le poids absolu de l'atome du corps type, par A le poids absolu de l'atome d'un corps A et par ω, le poids atomique du corps type, ω étant choisi arbitrairement, si x est le poids atomique du corps A on peut écrire, en se rapportant à ce qui précède :

$$\frac{A}{\varepsilon} = \frac{x}{\alpha}$$

d'où l'on déduit que le poids atomique du corps A est :

$$x = \frac{\omega A}{\varepsilon}$$

poids atomique que nous apprendrons à déterminer ultérieurement, pratiquement.

Les seuls poids que l'on puisse déterminer pratiquement sont les poids proportionnels.

Or, entre les poids proportionnels et les poids atomiques, on peut établir, d'après ce qui a été dit, la relation :

$$x = \frac{\omega A}{\varepsilon} = \frac{(\alpha A p)}{\alpha' \varepsilon} + \frac{\alpha'}{\alpha} \times \frac{\omega}{p}.$$

On s'est mis d'accord pour faire, dans cette relation $p = \omega$, c'est-à-dire pour prendre, dans les deux systèmes le même corps type, et le même poids de ce corps type.

La relation précédente peut donc s'écrire :

$$x = \frac{\omega A}{\varepsilon} = \frac{\alpha A \omega}{\alpha' \varepsilon} \times \frac{\alpha'}{\alpha} .$$

Ce qui se traduit en langage ordinaire comme suit :

$$\text{poids atomique} = \text{poids proportionnel} \times \frac{\alpha'}{\alpha}$$

On voit donc que, quel que soit le système de poids proportionnel dont on fasse choix, le poids atomique est égal au poids proportionnel multiplié par un facteur rationnel.

Qu'est, maintenant, le poids moléculaire ? Une somme de poids atomiques. Soit un composé renfermant des corps A et B, le poids moléculaire est évidemment :

$$nA + n'B.$$

n et n' étant ici des facteurs rationnels, et si M est le poids moléculaire, on a, évidemment, le droit d'écrire :

$$M = n \frac{\omega A}{\varepsilon} + n' \frac{\omega B}{\varepsilon}$$

mettons $\frac{\omega}{\varepsilon}$ en facteur, l'expression précédente peut s'écrire :

$$M = \frac{\omega}{\varepsilon} (nA + n'B)$$

D'où l'on tire :

$$\frac{M}{\omega} = \frac{nA + n'B}{\varepsilon}$$

Expression qui définit le poids moléculaire : le rapport du poids moléculaire d'un corps, au poids atomique du corps type, est égal au rapport du poids absolu de la molécule au poids absolu de l'atome type.

En partant de la définition donnée du poids atomique, on peut déduire que le poids moléculaire est égal à la somme des poids proportionnels, chacun d'eux étant multiplié par un facteur rationnel :

$$M = \frac{\alpha A \omega}{\alpha' \varepsilon} \times \frac{\alpha'}{\alpha} n + \frac{\beta B \omega}{\beta \varepsilon'} \times \frac{\beta'}{\beta} n'.$$

DÉTERMINATION THÉORIQUE DES POIDS PROPORTIONNELS

La détermination des poids proportionnels se fait par différentes méthodes. On peut supposer connu un poids proportionnel, et chercher quel est le poids d'un corps A quelconque, de poids proportionnel inconnu ; ce poids sera le poids proportionnel cherché ; soit x ce poids proportionnel.

L'expérience montrant qu'un poids p de x se combine à un poids a de A, on peut écrire :

$$\frac{x}{\mathrm{A}} = \frac{p}{a}$$

et :

$$x = \mathrm{A}\ \frac{p}{a}\ .$$

Exemple : soit à déterminer le poids proportionnel de l'argent, soit x. On suppose connu, par exemple, le poids proportionnel de l'iodure de potassium (A = KI). On dissout un poids p d'argent dans de l'acide azotique et, la dissolution achevée, on précipite l'argent de cette solution par KI, ce qui permet de déterminer le poids a de KI, agissant sur le poids p. d'argent. Si l'on représente par Ag. le poids proportionnel cherché, on a :

$$\frac{\mathrm{Ag}}{\mathrm{KI}} = \frac{p}{a}$$

$$\mathrm{Ag} = \mathrm{KI}.\ \frac{p}{a}$$

Cette méthode est très générale, et donne des résultats excellents.

Une autre méthode consiste, étant connu le poids proportionnel A d'un élément ou d'une combinaison, à chercher quel est le poids de A, qui est susceptible de réagir sur une combinaison de poids proportionnel inconnue et dont le poids proportionnel renferme l'élément x à déterminer.

Soit $\mathrm{B} + x$ cette combinaison, la valeur de B étant connue, soit toujours a et b les poids des corps réagissants ; on a :

$$\frac{\mathrm{B} + x}{\mathrm{A}} = \frac{b}{a}$$

et :

$$\mathrm{B} + x = \mathrm{A}\ \frac{b}{a}$$

$$x = \mathrm{A}\,\frac{b}{a} - \mathrm{B}.$$

Exemple. — Soit à déterminer le poids proportionnel du calcium; on part du carbonate; on pose $\mathrm{A} = \mathrm{CO^2}$, O corps type étant connu; et l'on en pèse exactement un poids quelconque qu'on calcine: il s'en va (a) d'anhydride carbonique, et il reste (b) de chaux. On applique la formule théorique, et on a :

$$\frac{\mathrm{Ca} + \mathrm{O}}{\mathrm{CO^2}} = \frac{b}{a}$$

$$\mathrm{Ca} = \mathrm{CO^2} + \frac{b}{a} - \mathrm{O}.$$

Enfin, il existe une troisième méthode. On part ici d'une combinaison de l'élément de poids proportionnel inconnu, qu'on transforme en une autre combinaison. On suppose connus les poids proportionnels autres que celui de l'élément que l'on cherche.

Soit $x + \mathrm{A}$ le poids proportionnel à l'origine, x étant le poids proportionnel de l'élément cherché, A celui du reste de la combinaison ; on transforme cette combinaison en une autre x et B ; on a toujours :

$$\frac{x + \mathrm{A}}{x + \mathrm{B}} = \frac{a}{b}$$

d'où l'on tire x.

Exemple : On prend du chlorure de baryum et on le transforme en sulfate de baryte ; on a :

$$\frac{\mathrm{Ba} + \mathrm{Cl^2}}{\mathrm{Ba} + \mathrm{SO^4}} = \frac{a}{b}$$

d'où l'on tire Ba.

Ces deux dernières méthodes sont bien moins bonnes que la première et ne donnent jamais des résultats aussi exacts.

DÉTERMINATION EXPÉRIMENTALE DES POIDS PROPORTIONNELS

Le corps type choisi a été l'oxygène, et pour des raisons vues précédemment, on a fixé le poids ω à 16. C'est à ce corps type, et à ce poids défini que sont rapportés tous les autres poids proportionnels ; la première détermination exacte des poids proportionnels a été faite par STASS.

C'est à ce vaillant chimiste qu'on doit la plus grande part de ce travail ardu. Il avait été précédé dans cette voie, par le grand chimiste suédois BERZÉLIUS, mais à la suite de la détermination du poids proportionnel du carbone, dans laquelle il avait fait une erreur de un pour cent, environ, il se produisit une véritable panique, parmi les chimistes, et nécessita une révision complète des nombres publiés par BERZÉLIUS : Ce fut l'œuvre de STASS.

DALTON avait pris, comme terme de comparaison l'hydrogène ; BERZÉLIUS se servit de l'oxygène, dont-il prit le poids proportionnel égal à 100.

Aujourd'hui, comme nous l'avons dit, une convention internationale a fixé le poids proportionnel de l'oxygène égal à 16 ; dans ces conditions le poids de l'hydrogène est très voisin de 1. Sa détermination exacte fut faite par BERZÉLIUS et DULONG ; elle consiste, en principe, à faire passer de l'hydrogène pur et sec sur de l'oxyde de cuivre légèrement chauffé. L'hydrogène réduit l'oxyde en donnant de l'eau, et en pesant l'oxyde, préalablement taré, on a l'oxygène. Dans une expérience, le poids d'eau trouvé, fut de 30 gr. 519, et le poids d'oxygène cédé par l'oxyde, de 27 gr. 129. Soit x le poids proportionnel de l'oxygène, on a :

$$\frac{16}{2x} = \frac{27.129}{3.390.}$$

$$x = \frac{16 \times 3.390}{2 \times 27.129} = 0.9997.$$

Un bon exemple de méthode un peu compliquée pour la détermination des poids proportionnels est la méthode donnée par BERZÉLIUS pour le chlore, le potassium, l'argent, et perfectionnée ensuite par MARIGNAC et STASS : En voici le principe :

Poids proportionnel du chlorure de potassium :

On pèse un poids p. de chlorate de potasse et on le décompose par la chaleur ; il reste un poids p' de chlorure de potassium, donc $p - p'$ représente l'oxygène du chlorate. On peut donc écrire la relation suivante :

$$\frac{\text{Poids proportionnel du chlorure de potassium}}{\text{Poids proportionnel de l'oxygène.}} = \frac{p'}{p - p'} = \frac{\text{KCl.}}{16}$$

$$\text{Poids proportionnel du chlorure de potassium} = \frac{16\,p'}{p - p'.}$$

Stass a trouvé 74.590.

Pour obtenir le poids proportionnel de l'argent, il suffit d'écrire ;

$$\frac{\text{Poids proportionnel de l'argent}}{\text{Poids proportionnel du chlorure de potassium}} = \frac{\text{poids d'argent}}{\text{poids de KCl.}}$$

l'expérience donne : Ag = 107.9401.

Poids proportionnel du chlorure d'argent. On prend un poids p. de chlorate d'argent ; on le décompose ; il donne p' de chlorure, ce qui permet d'écrire :

$$\frac{\text{Poids proportionnel du chlorure d'argent}}{\text{Poids proportionnel de l'oxygène}} = \frac{p'}{p - p'.}$$

$$\text{Poids proportionnel du chlorure d'argent : } \frac{16\,p'}{p - p'.}$$

Stass a trouvé 143.39.

Par conséquent, le poids proportionnel du chlore est de 143.39 — 107.94 = 35,45.

Si l'on retranche cette valeur 35,45 de celle trouvée pour le chlorure de potassium, 74.59, on a le poids proportionnel du potassium, 39.14.

On opère identiquement pour les dérivés iodés et bromés.

Poids proportionnel du soufre. — Pour effectuer cette détermination, Stass a opéré de la manière suivante : d'une part il transforma par réduction du sulfate d'argent à l'état d'argent métallique, et d'autre part, il transforma de l'argent fin en sulfure, par l'action directe du soufre.

L'opération se conduit comme suit : 150 gr. d'argent, chauffés dans de la vapeur de soufre donnent 172.2765 grammes de sulfure d'argent, et 81.023 grammes de sulfate d'argent donnent 56.071 grammes d'argent. Comme le rapport de l'argent au soufre est le même dans les deux composés, il s'ensuit que l'on a dans 81.023 grammes du sulfate, outre les 56.071 grammes d'argent, 8.3275 grammes de soufre et 16.6247 grammes d'oxygène. Or, comme il y a 4 atomes d'oxygène il faut que la masse de ces 4 atomes soit à celle d'un atome de soufre comme 16.247 est à 8.3275, d'où l'égalité :

$$\frac{4 \times 16}{x} = \frac{16{,}6247}{8.3275} \text{ ; d'où } x = 32.06.$$

D'après ce qui précède, on voitqu'il nous est possible de déterminer avec exactitude les poids proportionnels des divers éléments et corps composés, mais qu'il nous est impossible de déterminer le facteur rationnel qui, comme nous l'avons vu, permet de passer du système des poids proportionnels au système atomique. Pour déterminer ces poids atomiques,il nous faut faire appel à d'autres éléments, et ceux-ci sont des lois approchées. La plus importante de ces lois, au point de vue particulier qui nous occupe, est la Loi d'Avogadro qui a été énoncée plus haut.

Avogadro suppose que dans les mêmes conditions de température et de pression, des volumes égaux de tous les gaz, renferment le même nombre de molécules. Il ne s'agit,bien entendu ici,que d'une loi approchée, l'une des plus fécondes il est vrai de toute la chimie ; elle est née des lois de Mariotte et de Gay-Lussac.

Cette hypothèse est absolument générale, et s'applique aussi bien aux corps simples qu'aux corps composés, pourvu qu'ils soient gazeux, et elle permet de décider immédiatement de l'atomicité des gaz.

Considérons, par exemple, le gaz acide chlorhydrique ; d'après la Loi de Gay-Lussac, il est formé de chlore et d'hydrogène et on peut donc écrire avec vraisemblance :

$$2 \text{ vol. } HCl = 1 \text{ vol. } H + 1 \text{ vol. } Cl.$$

C'est donc un gaz relativement simple, puisqu'il ne renferme que deux composants ; dans le gaz, ces composants sont unis en molécules ; considérons l'une de celles-ci ; elle est formée d'atomes de chlore et d'hydrogène, et l'analyse pondérale nous dit que ces atomes y sont dans le même rapport. On peut donc admettre que dans la molécule du gaz acide chlorhydrique, il n'y a qu'un atome de chlore et un atome d'hydrogène. C'est l'hypothèse la plus vraisemblable et la moins compliquée qui se présente à l'esprit.

$$1 \text{ molécule } HCl = 1 \text{ atome } H + 1 \text{ atome } Cl.$$

Mais considérons un volume de chlore et un volume d'hydrogène ; mélangeons ; nous obtenons deux volumes de gaz acide chlorhydrique ; le volume total n'a pas changé, et là où nous avions, avant, des atomes, nous avons maintenant des molécules et, d'après la loi d'Avogadro et Ampère qui ne vise que les particules, là où nous avions, avant, n atomes, nous avons maintenant, n molécules ; mais au point de vue gazeux, nos n molécules de gaz acide chlorhydrique ne sont plus simples ; elles contiennent $2\,n$ atomes, alors que nous n'en avons pris

que n. Cette création de matière étant inadmissible, il faut en déduire que nos atomes de chaque espèce étaient doubles, que ce n'étaient pas des atomes H ou Cl, mais des molécules H^2 et Cl^2. Donc, en mélangeant un volume de gaz chlore et un volume de gaz hydrogène, on obtient deux volumes de gaz acide chlorhydrique. Si un volume de gaz chlore renfermait n molécules, un volume de gaz acide chlorhydrique en renfermera $\frac{n}{2}$, mais comme il contient n atomes de chlore, n molécules de chlore renferment $2n$ atomes ; de même pour l'hydrogène, et ceci en vertu de la Loi d'Avogadro et Ampère.

Ceci nous montre immédiatement qu'il y a des gaz simples dont la molécule peut renfermer plusieurs atomes ; et nous donne aussi l'explication de certains états allotropiques ; en opérant de façon absolument semblable à celle dont nous venons de faire usage, on démontre que l'ozone renferme trois atomes d'oxygène.

Poids moléculaires. — Pour pouvoir servir directement à la détermination des poids moléculaires, l'hypothèse d'Avogadro et Ampère doit être mise sous forme de la règle suivante : le *rapport des poids moléculaires de deux corps à l'état gazeux est égal au rapport de leur densité gazeuse, en admettant comme densité gazeuse le rapport des poids de volumes égaux de deux gaz pris sous les mêmes conditions physiques.* Cette règle peut se mettre sous la forme :

$$\frac{M}{M'} = \frac{D}{D'}$$

où $\frac{M}{M'}$ est le rapport du poids de la molécule d'un certain corps quelconque A au poids de la molécule d'un autre corps B, ce qui permet d'écrire :

$$\frac{M}{M'} = \frac{\text{poids moléculaire de A}}{\text{poids moléculaire de O}}$$

On peut encore mettre cette expression sous la forme :

$$\frac{M}{M'} = \frac{\text{poids d'un litre de A}}{\text{poids d'un litre de B}}$$

en admettant que la molécule occupe le volume de 1 litre.

Or, par définition, on a :

$$\frac{\text{poids d'un litre de A}}{\text{poids d'un litre de B}} = \frac{d}{d'}$$

Mais il importe de remarquer que la loi envisagée ici n'est qu'une loi approchée, et que le fait n'est qu'une vérité approximative. Telle qu'elle est cependant, elle nous permet de comparer entre eux les différents poids moléculaires, et elle permet de déterminer les poids moléculaires d'une façon rigoureuse si l'on en choisit un comme terme de comparaison. Ce choix a été fait ; on a pris l'hydrogène, gaz di-atomique, et dont le poids moléculaire a été arbitrairement fixé au nombre 2, les densités sont rapportées à ce gaz, ce qui permet d'écrire immédiatement que le poids moléculaire d'un gaz dont on connaît la densité D par rapport à l'hydrogène est :

$$M = 2D.$$

La détermination du poids moléculaire d'un corps se ramène donc à la détermination de la densité de sa vapeur, c'est-à-dire à déterminer le poids en grammes d'un volume de sa vapeur, occupant le même volume que 2 grammes d'hydrogène mesurés dans les mêmes conditions de température et de pression.

Généralement, on prend la densité, non par rapport à l'hydrogène, mais par rapport à l'air, ce qui est plus facile ; il suffit alors de multiplier la densité prise par rapport à l'air, par le double de la densité de l'air prise par rapport à l'hydrogène, rapport exprimé par un coéfficient constant 28,95 ; la formule donnant le poids moléculaire devient :

$$M = 28{,}95\, d$$

d étant la densité prise par rapport à l'air. Le poids ainsi obtenu porte le nom de poids moléculaire en grammes ou *gramme-molécule* (1) et le volume qui lui correspond est le volume moléculaire ou gramme-molécule-volume. Ce volume est, pratiquement, le même pour tous les gaz ou vapeurs et à 0^0 sous 760 mm. il est égal, sensiblement à 22,38 litres.

La Loi d'Avogadro, dans toute sa simplicité, nous dit en effet, que volumes égaux de tous les gaz ou vapeurs, pris dans les mêmes conditions physiques, renferment le même nombre de molécules. Par conséquent on peut dire inversement que tous les poids moléculaires occupent le même volume gazeux ; ceci est exact, puisqu'ils ont été déterminés grâce à l'hypothèse d'Avogadro On peut encore énoncer la loi sous une autre forme : *tous les poids moléculaires occupent le même volume gazeux dans les mêmes conditions physiques.* On est convenu

(1) Dans certains cas celui de *mole.*

d'appeler volume, en chimie, le 1/2 volume occupé par une molécule prise à l'état gazeux ; par suite, le volume moléculaire égale deux volumes, et l'on peut énoncer la loi d'Avogadro sous cette autre forme : *tous les poids moléculaires gazeux occupent deux volumes sous les mêmes conditions physiques,* qu'ils soient simples ou composés.

Ces considérations permettent de connaître la composition en volume de tous les corps de la chimie ; il suffit de les écrire en tenant compte de leur formule moléculaire.

Nous avons dressé le petit tableau suivant qui fera bien comprendre l'esprit de ce que nous venons de dire :

Composés	Volume de la molécule	Volume des composants
H^2O	= 2 vol.	= 2 vol. H + 1 vol. O
HI	= 2 vol.	= 1 vol. H + 1 vol. I
HCl	= 2 vol.	= 1 vol. H + 1 vol. Cl
HBr	= 2 vol.	= 1 vol. H + 1 vol. Br
H^2S	= 2 vol.	= 2 vol. H + 1 vol. S
NH^3	= 2 vol.	= 3 vol. H + 1 vol. N
HgCl	= 2 vol.	= 2 vol. Hg + 1 vol. Cl
S^2Cl^2	= 2 vol.	= 2 vol. S + 2 vol. Cl

On voit, à la seule inspection du tableau, que certains corps se combinent avec contraction, aussi joint-on quelquefois aux lois de Gay-Lussac la proposition suivante, qu'on énonce sous le nom de **Règle de contraction :**

Dans un mélange de gaz, s'il y a combinaison, il y a contraction dans tous les cas, sauf lorsqu'un volume d'un gaz s'unit à un volume d'un autre gaz pour donner une molécule d'un troisième corps. C'est parfaitement évident même *a priori*, puisque la molécule doit occuper forcément deux volumes.

On déduit immédiatement de la règle d'Avogadro-Ampère une formule permettant de calculer le poids du litre d'un gaz quelconque si l'on connaît au préalable le poids moléculaire, et le poids du litre d'un autre gaz quelconque. On prend comme gaz type l'oxygène, dont le poids moléculaire est de 32, et le poids du litre 1,429, et on a :

$$\frac{M}{32} = \frac{l}{1{,}429}$$

l étant le poids du litre de gaz cherché et M son poids moléculaire.

$\frac{1,429}{32}$ étant un rapport constant égal à 0,0447, la formule peut s'écrire sous la forme suivante utilisée en pratique :

$$l = 0{,}0447\ \mathrm{M}.$$

La formule que nous avons donnée plus haut ne permet d'obtenir directement que le poids moléculaire approché d'un corps ; si l'on veut le poids moléculaire *exact*, il faut user d'un petit calcul dont voici un exemple :

Soit à déterminer le poids moléculaire M, exact, d'une combinaison A.B.C. formée d'éléments A.B.C. de poids proportionnels connus *abc*. D'après la règle, nous savons que ce poids moléculaire exact M est égal à la somme des poids proportionnels, chacun d'eux étant multiplié par un facteur rationnel inconnu et à déterminer. C'est-à-dire qu'on a :

$$\mathrm{M} = xa + yb. + zc.$$

La règle d'Avogadro-Ampère nous donne le poids moléculaire approché M' :

$$\mathrm{M}' = 28\ 95\ d.$$

Ce poids moléculaire M' nous permet de trouver des nombres $x'\,y'\,z'$ voisins de $x\,y\,z$ et tels qu'on ait : $\mathrm{M}' = x'a + y'b + z'c$.

Tout revient à déterminer $x'\ y'\ z'$, car, ces nombres connus, il suffira de prendre les nombres voisins rationnels comme valeur de $x.y.z$. On connaît la composition moléculaire de A.B.C. elle est de :

$$\alpha.\ \text{o/o de A ou} \qquad \alpha = \frac{x.a.100}{\mathrm{M}}$$

$$\beta.\ \text{o/o de B ou} \qquad \beta = \frac{y.b.100}{\mathrm{M}}$$

$$\gamma.\ \text{o/o de C ou} \qquad \gamma = \frac{z.c.100}{\mathrm{M}}$$

Le poids moléculaire approché M', déterminé à l'aide de la règle d'Avogadro-Ampère nous permet d'écrire identiquement :

$$\alpha' = \frac{x'a.100}{\mathrm{M}'}$$

$$\beta' = \frac{y'b.100}{\mathrm{M}'}$$

$$\gamma' = \frac{x'c.100}{M'}$$

d'où l'on déduit les valeurs x', y', z' :

$$x' = \frac{\alpha' M'}{100a.} \qquad y' = \frac{\beta' M'}{100b.} \qquad z' = \frac{\gamma' M'}{100c.}$$

Les volumes de $x'y'z'$ ainsi trouvés sont irrationnels, et les nombres $x.y.z.$ sont les nombres rationnels les plus voisins.

Détermination des poids atomiques. — Grâce à la loi d'Avogadro-Ampère, nous pouvons déterminer le poids moléculaire des corps, c'est-à-dire le poids relatif de la plus petite quantité d'un composé pouvant exister à l'état libre. La molécule étant formée d'un nombre entier d'atomes, le poids moléculaire ainsi déterminé représente la somme des poids de ces atomes et il devient possible de déterminer le poids P_A d'un corps A engagé dans la molécule d'un composé quelconque. Ce poids P_A représente le poids d'un ou plusieurs atomes. En un mot, il est soit le poids atomique cherché, soit un multiple de ce poids atomique.

Le même raisonnement peut être répété pour tous les autres corps renfermant le composé A dans leur molécule, et dont on connaît le poids moléculaire et les différents poids P_A. $P_{A'}$. $P_{A''}$. $P_{A'''}$, etc., ainsi trouvés, représentent soit le poids de l'atome du corps A, soit un multiple de ce poids ; le nombre que représente le poids de l'atome du corps A, sera donc le plus petit commun diviseur de tous ces nombres.

On est ainsi conduit à énoncer la règle suivante : *pour déterminer le poids atomique d'un corps simple A, on dresse la liste du plus grand nombre de combinaisons possible du corps A, on établit exactement leur poids moléculaire, la quantité du corps A qu'ils renferment, et on prend le plus petit commun diviseur de cette dernière liste ; il répond à la définition du poids atomique.*

Par cette méthode, il est bien évident qu'on ne trouvera jamais des poids atomiques trop petits ; mais ils pourront être trop forts ; il faudrait, pour éviter cet inconvénient, être certain d'avoir des listes complètes ; malheureusement, c'est là une vue théorique qu'il est absolument impossible de réaliser en pratique, mais il est facile de comprendre que l'exactitude du poids atomique déterminé pourra être aussi grande qu'on le voudra, en considérant un nombre de combinaisons très grand.

A titre d'exemple, nous donnons les tableaux suivants qui permettent de déterminer les poids atomiques du chlore, de l'oxygène, de l'azote, du carbone. On y voit facilement, en effet. que la plus petite quantité de chacun de ces éléments contenus dans les différentes molécules, est de 35,5 pour le chlore, 16 pour l'oxygène, 14 pour l'azote et 12 pour le carbone.

Chlore

	Poids moléculaire rapporté à H = 2	Poids de chlore dans la molécule
Chlore.	71	71
Protochlorure de phosphore .	135.5	3 × 35.5
Oxychlorure de phosphore. .	153.5	3 × 35.5
Chlorure d'arsenic	181.5	3 × 15 5
Chlorure de carbonyle. . .	99	2 × 35.5
Chlorure de silicium . . .	170	4 × 35.5
Chlorure de bore	117.5	3 × 35.5
Perchlorure d'antimoine . .	228.5	3 × 35.5
Acide chlorhydrique . . .	36.5	1 × 35.5
Chloroforme	119.5	3 × 35.5
Acide hypochloreux anhydre.	87	2 × 35.5

Oxygène

Eau.	18	1 × 16
Oxyde de carbone	28	1 × 16
Oxychlorure de phosphore. .	153.5	1 × 16
Oxyde nitrique	30	1 × 16
Oxygène	32	2 × 16
Anhydride carbonique. . .	44	2 × 16
Anhydride sulfureux . . .	64	2 × 16
Peroxyde de chlore	67.5	3 × 16
Anhydride sulfurique . . .	80	3 × 16
Tetraoxyde d'osmium . . .	263	4 × 16

Azote

Ammoniac	17	1 × 14
Oxyde nitrique	30	1 × 14
Peroxyde d'azote.	46	1 × 14
Chlorure de cyanogène . .	61.5	1 × 14
Azote	28	2 × 14
Oxyde nitreux	44	2 × 14
Cyanogène	52	2 × 14

Carbone		
Méthane	16	1 × 12
Chloroforme	119.5	1 × 12
Oxyde de carbone	21	1 × 12
Anhydride carbonique. . .	44	1 × 12
Chlorure de cyanogène. . .	61.5	1 × 12
Ethène.	28	2 × 12
Ethane	30	2 × 12
Cyanogène.	52	2 × 12
Ethine.	26	2 × 12
Propane	44	3 × 12
Butane	58	4 × 12
Hexane	86	6 × 12
Benzène	78	6 × 12

Cette méthode nous permet donc de déterminer avec quasi certitude le poids atomique des éléments, à condition toutefois qu'ils donnent des combinaisons. C'est ainsi qu'il n'a pas encore été possible de déterminer avec absolue certitude le poids atomique des nouveaux gaz de l'atmosphère récemment découverts : l'argon, l'hélium, etc.. Comme ces gaz ne donnent pas encore, à notre connaissance, de combinaisons définies et analysables, nous sommes forcés d'adopter comme poids atomique, le poids de leur molécule ; nous verrons ailleurs, en étudiant les gaz, quelques considérations pratiques applicables à ce cas particulier.

Valence des atomes. — Lorsqu'on envisage les divers éléments, et les combinaisons auxquelles ils donnent naissance, on voit qu'un atome d'hydrogène ne s'unit jamais qu'à un seul atome de chlore, un seul atome d'iode ou de brome, pour donner les acides chlorhydrique, iodhydrique, bromhydrique, et qu'on ne connaît absolument aucune autre combinaison de chlore, d'iode ou de brome, avec l'hydrogène ; cependant, ce même hydrogène s'unit deux fois avec un seul atome d'oxygène ou de soufre pour donner de l'eau ou de l'acide sulfhydrique ; trois fois, avec un seul atome d'azote pour donner de l'ammoniac ; quatre fois avec le carbone pour donner le méthane. Si l'on admet que l'hydrogène se combine à tous les éléments, on pourra dire qu'il le fait dans des rapports variables, et si l'on connaît ces différents rapports, classer les éléments, en corps se combinant une fois à l'hydrogène : corps monovalents ; ou bien deux fois, corps bivalents ; ou bien trois fois, corps trivalent : ou bien quatre fois, corps quadrivalents ; ou bien encore cinq fois, corps pentavalents, etc. Ce chiffre,

que l'on peut considérer comme caractéristique d'un élément, c'est la valence.

La valence doit être considérée comme caractérisant la puissance ou capacité de combinaison des atomes vis-à-vis de l'hydrogène; elle conduit à représenter les corps par une formule dite de constitution. La valence détermine le rapport de combinaison des corps entre eux ; elle n'est pas absolue, et peut varier, dans certaines conditions, dans certains composés. C'est ainsi que l'iode est trivalent dans le chlorure ICl^3, et monovalent dans le chlorure ICl. Un grand nombre de composés présentent cette liberté de valence, l'azote notamment passe avec la plus grande facilité de l'état trivalent à l'état pentavalent.

Cette valence se détermine, soit comme nous l'avons dit en considérant la puissance de combinaison vis-à-vis de l'hydrogène, soit aussi, dans le cas où il ne serait pas possible de considérer de combinaison avec ce gaz, en s'adressant à d autres composés de même valence que l'hydrogène, le chlore par exemple. Enfin, la valence s'applique non seulement aux corps simples, mais aussi aux radicaux qui, suivant leur valence, peuvent tenir la place d'atomes de corps simples dans les divers composés.

La notion de valence est née, en quelque sorte, de celle de l'*équivalence*. Berzélius avait montré que la substitution d'un élément par un autre dans une combinaison chimique permet de classer les éléments en familles naturelles où tous les éléments ont une même valence, c'est-à-dire sont susceptibles de se remplacer sans nuire à la *saturation* de la molécule, dans un même composé. Dumas et Laurent ont notamment montré que dans les composés organiques contenant de l'hydrogène, il est possible de remplacer un ou plusieurs atomes d'hydrogène par un même nombre d'atomes de chlore, d'iode ou de brome ; le nouveau composé ainsi obtenu conservant malgré cette substitution le caractère fondamental du type primitif. On avait aussi remarqué que le poids des composés susceptibles de se remplacer de cette sorte, était égal au poids proportionnel, aussi a-t-on souvent confondu les poids proportionnels avec les équivalents.

En réalité, les équivalents ne sont autres que le poids de l'élément envisagé, susceptible de remplacer un gramme d'hydrogène ou à son défaut 35 gr. 5 de chlore, dans une combinaison quelconque. Le terme exact serait donc celui d'*équivalent de substitution.*

Les équivalents ne sont pas constants. Certains éléments, tels que le fer, le cuivre, en particulier, peuvent posséder plusieurs équivalents

de substitution suivant qu'on considère un sel au *minimum* ou au *maximum* de saturation.

La notion de **valence** nous amène à parler de la **saturation**. On comprend facilement que des éléments de même valence, c'est-à-dire jouant le rôle de corps équivalents dans une combinaison, seront susceptibles de saturer réciproquement leur valence s'ils peuvent se combiner entre eux ; mais, par la même raison, un élément bivalent ne pourra avoir ses valences saturées que par deux équivalents de corps monovalent ou par un équivalent d'un corps bivalent. Par généralisation, on peut dire que la saturation d'un corps n'est complète que lorsqu'à chaque unité chimique de cet élément se trouvent opposées des unités chimiques égales à celles qui correspondent à sa valence.

On admet que dans une molécule il y a saturation réciproque de valence des atomes composants l'un par l'autre, et que cette saturation a lieu d'unité entière à unité entière ; cela est vrai et même nécessaire, lors de la combinaison de deux atomes monovalents ; mais suivant certains chimistes, la raison d'être absolue et générale de cette conception ne se trouverait nulle part.

Schutzemberger, notamment, a prétendu que la valence n'est pas une quantité atomique indivisible, et que, dans un édifice moléculaire, les valences seraient capables de se fractionner suivant certaines lois numériques ; il a vu, dans cette conception, un moyen de rendre compte des combinaisons qui se produisent entre molécules saturées. On ne saurait se prononcer définitivement sur le bien fondé de cette conception ; en admettant qu'il y a partage, nous ne sommes nullement renseigné sur la manière dont il a lieu, et il ne semble pas, du reste, qu'il soit possible ni utile, de substituer une semblable notation à celle qui a cours aujourd'hui.

Hypothèse de Proust. — Proust, chimiste anglais du début du siècle dernier, et qui, par suite, avait assisté à la fondation de la chimie et à l'établissement de ses bases, à la naissance des corps nouveaux qui se succédèrent à cette époque avec une très grande rapidité, et à la décomposition des terres ou alcalis fixes par Humphrey Davy ; observant qu'un grand nombre d'équivalents pris par rapport à 100 d'oxygène étaient divisibles par l'équivalent de l'hydrogène 12,5, voulut y voir la preuve de l'unité de la matière, formée, d'après lui, par condensation successive de l'un des éléments, l'hydrogène. Puisqu'on a su scinder, disait-il, les corps réputés jusqu'ici comme simples,

qu'est-ce qui nous dit que ces éléments eux-mêmes ne sont pas décomposables ? Qu'est-ce qui nous dit que ces corps plus simples, les métaux alcalins issus des alcalis, corps réputés simples déjà, ne sont pas eux-mêmes des composés ? Pour lui, l'hydrogène seul aurait eu une existence effective et réelle, et les autres corps simples auraient été simplement des condensations différentes de l'hydrogène.

L'HYPOTHÈSE DE PROUST jouit, pendant un certain temps, d'une assez grande notoriété. Très appréciée en Angleterre, elle fut vivement combattue sur le continent, et notamment par BERZÉLIUS Celui-ci tenta de la réfuter ; et, pour cela, il lui suffit de montrer que les nombres proportionnels, déterminés sans parti pris et rapportés à l'hydrogène pris comme unité, n'étaient pas entiers. Abandonnée néanmoins vers 1825, l'HYPOTHÈSE DE PROUST faillit revenir de nouveau sur le tapis de la discussion au moment où DUMAS et STASS publièrent leur table de poids proportionnels, et DUMAS chercha même à en montrer l'exactitude.

Malheureusement pour DUMAS et sa théorie, intervint le chlore dont le poids proportionnel, déterminé avec grande exactitude, grâce aux plus savantes analyses, demeura définitivement fixé à 35,5. L'atome étant par définition même indivisible, on ne pouvait trouver un atome formé de fractions d'autres atomes : c'était un coup terrible pour la théorie de PROUST. DUMAS, cependant, ne se laissa pas convaincre. Si ce n'est pas l'hydrogène, dit-il en substance, qui est la matière primordiale de toute chose matérielle, il y en a un autre dont le poids atomique est un demi : l'hypothèse tenait encore, grâce à ce subterfuge, et l'hydrogène devenait lui-même une condensation atomique.

Cependant, l'ancien collaborateur de DUMAS, le chimiste belge STASS, commença en 1855 un grand travail de revision des poids proportionnels et fit appel aux merveilleuses ressources d'un esprit ingénieux, et grâce à la mise en jeu de méthodes d'analyse très perfectionnées, il parvint à démontrer de façon péremptoire que, sauf celui du carbone, les poids proportionnels n'étaient pas des nombres entiers. Ce fut la ruine définitive de l'hypothèse de PROUST qui réintégra le domaine de la philosophie spéculative qu'elle n'aurait pas dû quitter.

Table des poids atomiques (1)

1904

Poids atomiques de la Commission Internationale.

		O = 16	H = 1
Aluminium	Al.	27,1	26,9
Antimoine	Sb.	120.2	119,3
Argent	Ag.	107,93	107,12
Argon	A.	39,9	39,6
Arsenic	As.	75	74,4
Azote	Az.	14,04	13,93
Baryum	Ba.	137,4	136,4
Beryllium	Be.	9,1	9,03
Bismuth	Bi.	208,5	206,9
Bore	B.	11,0	10,9
Brome	Br.	79,96	79,36
Cadmium	Cd.	122,4	111,6
Cœsium	Co.	132,9	39,8
Calcium	Ca.	40,1	11,91
Carbone	C.	12	139,2
Cerium	Ce.	140,25	131,9
Chlore	Cl.	35,45	35,18
Chrome	Cr.	52,1	51,7
Cobalt	Co.	59,0	58,56
Crypton	Kr.	81,8	81,2
Cuivre	Cu.	63,6	63,1
Erleium	Er.	166	164,8
Etain	Sn.	119,0	118,1
Fer	Fe.	55,9	55,5
Fluor	F.	19,0	18,9
Gadolinium	Gd.	156,0	155,0
Gallium	Ga.	70	69,5
Germanium	Ge.	72,5	71,9
Hellium	He.	4	4.0
Hydrogène	H.	1,008	1,000
Iode	I	126,85	125,90
Indium	In.	114	113,1
Iridium	Ir.	193.0	191,5
Lanthane	La.	138,9	137,9
Lithium	Li.	7,03	6,98
Magnésium	Mg.	24,36	24,18
Manganèse	Mn.	55,0	54,6

(1) Cette table a été établie par le Comité International des Poids atomiques pour 1904 ; le comité était composé de MM. F. W. Clarke, T. E. Thorpe, Karle Senbert, Henri Moissan.

Mercure	Hg.	200	198,5
Molybdène	Mo.	96	95,3
Neodyme	Nd.	143,6	142,5
Neon	Ne.	20	19,9
Nickel	Ni.	58,7	58,3
Niobium	Nb.	94,0	93,3
Or	Au.	197,2	195,7
Osmium	Os.	191,0	189,6
Oxygène	**O.**	**16.000**	**15.88**
Palladium	Pd.	106,5	105,7
Phosphore	P.	31.0	30,77
Platine	Pt.	194,8	193,3
Plomb	Pb.	206,9	205,35
Potassium	K.	39.15	38,86
Paraseodyme	Pr.	140,5	139,4
Radium	Ra.	225 0	223,3
Rhodium	Rh.	103,0	102,2
Rubidium	Rb.	85,4	84,8
Ruthénium	Ru.	101,7	100,9
Samarium	Sm.	150	148.9
Scondium	Sc.	44,1	43,8
Selenium	Se.	79 2	78.6
Silicum	Si.	28.4	28,2
Sodium	Na.	23,05	22.88
Soufre	S.	32,06	31,83
Strontium	Sr.	87,6	86,94
Tantale	Ta.	183,0	181,6
Tellure	Ti.	127,6	126,6
Terbium	Tb.	160	158,8
Thallium	Te.	204,1	202,6
Thorium	Th.	232,5	230,8
Thulium	Tu.	171,0	169,7
Titane	Ti.	48,1	47.7
Tungstène	W.	184,0	182,6
Uranium	U.	238,5	236,7
Vanadium	V.	51,2	50,8
Xenon	Xe.	128,0	127,0
Ytterbium	Yb.	173,0	171,5
Yttrium	Y.	89.0	88,3
Zinc		65,4	64,9
Zirconium	Z2.	90,6	89,9

Formules d'équations chimiques. — Une conséquence immédiate de la RÈGLE D'AVOGADRO-AMPÈRE et de la détermination des poids moléculaires, telles que nous venons de les voir, est la connaissance des formules chimiques réelles.

Pour établir celles-ci, on a donné des noms aux diverses substances

chimiques, et on a convenu de les représenter, par abréviation, à l'aide de signes algébriques auxquels on a donné une signification très nette en convenant qu'ils représenteraient le poids atomique de l'élément.

Ce sont ces poids atomiques que l'on inscrit dans les tables ; mais on a convenu de toujours représenter les corps par leur poids moléculaire et non par leur symbole atomique ; il y a exception toutefois quand on veut indiquer particulièrement l'atome ou qu'on sous-entend la forme moléculaire. Tout corps devra être représenté par son poids moléculaire.

C'est là une quantité qu'on retient vite et qu'il est indispensable de connaître, tout au moins pour les principaux corps simples ; on les trouve dans tous les traités de chimie.

La plupart des éléments ont une formule moléculaire monoatomique ; tels sont les métaux et les nouveaux gaz de l'atmosphère ; la majorité des métalloïdes sont diatomiques, il en existe un petit nombre de triatomiques, le phosphore est quadriatomique

La formule moléculaire est de faible importance pour les éléments et ne peut entraîner d'erreurs bien graves en pratique. de même en chimie minérale la formule moléculaire ne présente aucune difficulté, à cause de la simplicité de la plupart d'entre elles ; mais dès qu'on passe à la chimie organique, il devient de toute nécessité de faire appel aux formules moléculaires, et l'on ne saurait simplifier l'écriture sans commettre la plus déplorable erreur.

La formule d'un corps composé se compose de la suite des poids atomiques entrant dans la composition du corps, chacun de ces atomes étant affecté d'un indice, ou exposant, qui n'a d'autre signification que d'indiquer le nombre d'atomes de la même espèce contenus dans la molécule : c'est ce qu'on appelle la formule moléculaire.

Pour établir celle-ci, il est très commode de se servir de la formule dite empirique ; elle résulte de l'analyse même du corps, et tous ses coefficients atomiques sont premiers entre eux. Nous allons établir comment, à l'aide de cette formule empirique et des poids moléculaires vrais, on peut arriver à la formule moléculaire exacte.

A cet effet, soit un corps formé des éléments A. B. C., et supposons le problème résolu pour ce corps, et soit connue la formule moléculaire :

$$A^x B^y C^z = M$$

où x. y. z. sont des nombres entiers. On a :

$$xA + yB + zC = M.$$

il faut déterminer $x.\ y.\ z.$ La formule empirique est un sous-multiple de cette formule moléculaire dont les coefficients sont premiers entre eux, soient x', y', z' ces coefficients. On a :

$$F = x'A + y'B + z'C.$$

Cette formule brute une fois connue, il nous suffira de la multiplier par un coefficient convenable pour avoir la formule moléculaire. Tout revient donc à établir cette formule empirique. L'analyse centésimale nous a donné les résultats suivants :

α	pour cent de	A.
β	»	B.
γ	»	C.

et par définition nous avons :

$$\alpha + \beta + \gamma = 100.$$

Nous avons aussi, ainsi qu'il a été établi, la formule empirique :

$$F = x'A + \beta'B + \gamma'C.$$

Exprimons $\alpha.\ \beta.\ \gamma.$ en fonction de cette formule brute :

$$\alpha = \frac{x'A.\ 100}{F}$$

$$\beta = \frac{y'B.\ 100}{F}$$

$$\gamma = \frac{z'C.\ 100}{F}$$

D'où l'on tire :

$$\frac{x'A.}{\alpha} = \frac{y'B.}{\beta} = \frac{z'C.}{\gamma} = \frac{F}{100}$$

ou bien encore, en divisant par le poids atomique chacun des deux termes :

$$\frac{\frac{x'}{\alpha}}{A} = \frac{\frac{y'}{\beta}}{B} = \frac{\frac{z'}{\gamma}}{C}.$$

Les dénominateurs sont des quantités connues, puisque A. B. C.

s tables, et que $\alpha. \beta. \gamma.$ sont donnés par l'analyse pondé-
résulte que les coefficients sont proportionnels au quotient
age par le poids atomique.
vons donc énoncer la règle suivante qu'on devra suivre
· la formule empirique : *on détermine les pourcentages, divise par les poids atomiques correspondants donnés le de poids atomiques, et on a ainsi des nombres propor- x coefficients de la formule empirique ; il ne suffit plus iplier ces nombres par un facteur convenablement choisi rendre entiers et premiers entre eux.*
ns, par exemple, cette règle au cas du saccharose, corps nalyse pondérale lui assigne la composition suivante :

x pour cent de carbone. . . C. = 42.11.
3 » d'hydrogène . . H = 6.43.
γ » d'oxygène . . . O = 51.46.

ns la règle :

$$C.\ \frac{42.11}{12}\quad H\ \frac{6.41}{1}\quad O\ \frac{51.46}{16}$$

$$C.^{3.51.}\quad H^{6.42.}\quad O^{3.22.}$$

s un multiple ou diviseur convenable. C'est ici le plus fficients, et nous pouvons écrire :

$$C.\ \frac{3.51}{3.22}\ H\ \frac{6.43}{3.22}\ O.$$

· donne, comme formule brute :

$$C^{1.09}\ H^{2}\ O.$$

Pour avoir la formule moléculaire exacte, on détermine, par un des procédés que nous connaissons déjà ou que nous apprendrons à connaître dans la suite, la région où doit se trouver le poids moléculaire exact, en comparant alors la formule brute à ce poids moléculaire approché, on trouve aisément le coefficient multiplicateur donnant la formule moléculaire exacte. Dans le cas du saccharose, exemple précédent, les lois approchées nous permettent de déterminer le coefficient multiplicateur qui est 11, et l'on trouve comme formule moléculaire du saccharose :

$$C^{12}H^{22}O^{11}$$

Les chiffres que l'on obtient généralement dans le calcul de la formule empirique ne cadrent pas toujours d'une façon aussi exacte que nous venons de le voir, ou que ceux qui sont théoriques. Aussi, une fois le calcul terminé, a-t-on l'habitude de les arrondir et de calculer de nouveau la teneur pour cent en chacun des éléments.

On compare alors ces chiffres théoriques avec les chiffres primitivement obtenus ; s'il résulte de cette comparaison l'impossibilité de trouver, pour les divers atomes contenus dans la molécule, une mesure commune cadrant avec la grandeur moléculaire trouvée, cela proviendrait, non pas d'une incompatibilité de principe, mais d'un calcul erroné ou de ce que la substance sur laquelle on aurait opéré n'était pas pure.

Ces formules moléculaires ainsi établies jouiront de toutes les propriétés des poids moléculaires telles qu'elles découlent de la théorie vue au chapitre précédent ; elles indiquent, en particulier, les rapports pondéraux des divers éléments constituant le corps ; son volume moléculaire ; sa composition en volume et la condensation qui a suivi sa formation ; elles permettent enfin de déduire immédiatement la densité de vapeur théorique du corps, puisque la somme des poids atomiques des atomes qui entrent dans la molécule, donne le poids de la molécule et que ce poids est rapporté à deux volumes d'hydrogène ; nous avons vu que l'on a :

$$M = 28.76\,d,$$

d'où, réciproquement, on peut déduire :

$$d = \frac{M}{28.76}.$$

Equations chimiques. — Les formules moléculaires ainsi établies, servent à déterminer les équations des réactions, ou à mettre une réaction en équation suivant l'expression consacrée. Cela revient à exprimer, par les deux membres d'une équation symbolique, le résultat d'une réaction chimique simple ou complexe ; le premier membre renferme les corps employés, c'est-à-dire entrés en réaction, et le second les corps résultant de l'état d'équilibre final.

Si l'on connaît, en général, les substances réagissantes et tous les produits de la réaction, il n'y a qu'une seule solution numérique qui satisfasse à la réaction chimique. Traitons un métal par un acide, du zinc, par l'acide azotique par exemple, et si nous savons quels seront

les corps résultant de l'action réciproque, nous pouvons écrire l'équation incomplète suivante :

$$Zn + HNO^3 = Zn(NO^3)^2 + N^2O + H^2O$$

il n'y a qu'une seule série de nombres, premiers entre eux, qui permette de vérifier cette équation, savoir :

$$4Zn + 10HNO^3 = 4Zn(NO^3)^2 + N^2O + 5H^2O.$$

Il est souvent assez difficile de déterminer immédiatement les nombres convenables. Dans les équations simples de la chimie minérale ou organique, il est généralement facile, avec un peu d'habitude, d'établir correctement ces valeurs. Mais, si l'on n'arrivait pas du premier coup, si l'on se butte à une difficulté, il vaut mieux abandonner la voie des tâtonnements et adopter les expressions algébriques qui conduisent directement au but.

On simplifie souvent la recherche de ces coefficients en décomposant l'équation chimique elle-même en réactions plus simples, dont les coefficients sont connus : il suffit ensuite, ces équations partielles étant convenablement disposées, d'éliminer les groupes communs et de faire une addition.

Cette façon de faire, dont nous allons donner quelques exemples, simplifie beaucoup le travail. Elle permet, en même temps, de mieux se rendre compte du mécanisme interne de la réaction ; on ne saurait trop la recommander aux débutants.

Considérons, par exemple, la réaction mentionnée plus haut, l'action de l'acide azotique sur le zinc. Il y a d'abord réduction de l'acide par le zinc qui s'oxyde :

(1) $$2HNO^3 = H^2O + N^2O + H^2O.$$

Les coefficients de cette première équation sont des plus simples à établir, attendu que nous devons avoir le même nombre d'atomes dans les deux membres.

Le zinc est ensuite oxydé par l'oxygène mis en liberté, conformément à l'équation :

(2) $$4Zn + 4O = 4ZnO.$$

L'acide en excès agissant sur l'oxyde de zinc donne le nitrate suivant l'équation :

(3) $$4ZnO + 8HNO^3 = 4H^2O + 4Zn(NO^3)^2.$$

Il n'y a plus qu'à additionner ensemble en éliminant les termes communs, et l'on obtient bien l'équation telle que nous l'avons donnée :

$$4Zn + 10HNO^3 = 4Zn(NO^3)^2 + N^2O + 5H^2O.$$

Il est quelquefois possible de trouver plusieurs solutions correctes en apparence. Un exemple, en quelque sorte classique, est donné par la décomposition du chlorate de potasse avec formation intermédiaire de perchlorate.

On a, en effet :

$$xKClO^3 = yKClO^4 + zKCl + vO.$$

L'équation donnée ordinairement dans les traités de chimie est :

$$(a) \qquad 2KClO^3 = KClO^4 + KCl + O^2.$$

Mais on peut tout aussi bien admettre la réaction :

$$(b) \qquad 6KClO^3 = KClO^4 + 5KCl + 7O^2.$$

Cette anomalie tient à une cause très simple : la complexité de l'équation de décomposition du chlorate ; celui-ci se décompose, en effet, en donnant, soit directement de l'oxygène et du chlorure de potassium :

$$2KClO^3 = 2KCl + 3O^2,$$

et d'autre part, dans une autre phase également indépendante, en donnant uniquement du perchlorate et du chlorure :

$$4KClO^3 = KCl + 3KClO^4.$$

Il est facile de montrer par le calcul que suivant que l'une ou l'autre de ces réactions simultanées est supposée l'emporter, on peut obtenir l'équation (*a*) ou l'équation (*b*). Ces réactions complexes sont très fréquentes en chimie, et il faut apprendre à compter avec elles.

Quand le procédé que nous venons d'indiquer n'a pas conduit à une solution acceptable, on a recours à une méthode algébrique. Celle-ci est fondée sur le principe de la conservation de la matière. On prend pour unité l'un des coefficients, et on appelle les autres x. y. z... On écrit alors que le poids de chacun des corps simples est le même avant et après l'expérience ; on obtient ainsi un nombre d'équations du premier degré, égal au nombre des corps simples qui intervien-

nent. Ce système est, en général, déterminé et donne, pour $x. y. z \ldots$, un seul système de valeurs.

Voici un exemple : Considérons l'action du dichromate de potasse sur le chlorure ferreux en liqueur chlorhydrique ; l'équation de la réaction est la suivante :

$$xK^2CrO^7 + 6FeCl^2 + yHCl = vKCl + wCrCl^3 + sFeCl^3 + tH^2O.$$

Il est facile de voir qu'entre les éléments entrant en jeu on a les systèmes successifs suivants :

$$\begin{aligned}
2x &= v && \text{pour le potassium,}\\
2x &= w && \text{pour le chrome,}\\
7x &= t && \text{pour l'oxygène,}\\
y &= s && \text{pour le fer,}\\
2y + z &= v + 3w + 2s && \text{pour le chlore,}\\
z &= 2t && \text{pour l'hydrogène.}
\end{aligned}$$

Nous avons donc 6 équations entre 7 inconnues ; si on donne à une de ces quantités une valeur connue, le problème sera déterminé. Prenons, par exemple, $v = 1$. On a immédiatement :

$$\begin{aligned}
v &= 2\\
w &= 2\\
t &= 7\\
z &= 14\\
26 + 14 &= 2 + 6 + 36\\
y &= = s6
\end{aligned}$$

D'où l'équation :

$$K^2CrO^7 + 6FeCl^2 + 14HCl = 2KCl + 2CrCl^3 + 6FeCl^3 + 7H^2O.$$

Si, au lieu de prendre la valeur de x comme connue nous avions pris y, nous n'aurions pas obtenu de nombres entiers, mais il aurait été facile de les rendre entiers en les multipliant par un facteur commun.

Cette méthode des coefficients indéterminés est très commode, mais il est des cas où elle ne comporte pas de solution, et où elle ne peut rendre aucun service.

CHAPITRE III

PROPRIÉTÉS ET LOIS GÉNÉRALES DE L'ÉTAT GAZEUX

Sous la forme de gaz ou de vapeurs aucun lien ne retient plus les molécules qui tendent à s'éloigner de plus en plus les unes des autres, les fluides qui les constituent étant caractérisés par une puissance d'expansion leur permettant de remplir des espaces de grandeur et de forme quelconques, et qui n'est limitée que par la résistance des parois des récipients qui les renferment.

Les molécules gazeuses se meuvent librement dans des enceintes de volume quelconque, qu'elles remplissent toujours entièrement, et on ne peut mesurer une masse gazeuse qu'en tenant compte de conditions variables de comparabilité qui lui sont propres : le volume, la pression, la température, l'état hygrométrique. Sous cette forme, la matière obéit à des lois intéressantes à connaître, et possède des propriétés remarquables et dignes de retenir notre attention.

Les variations de pression et de température influencent le volume de tous les gaz de la même façon générale, quelles que soient les autres propriétés physiques et chimiques : ces faits sont régis par des lois générales, dont voici les énoncés :

1° Loi de Mariotte, dite aussi loi de Boyle. *A une même température, les volumes d'une même masse gazeuse sont inversement proportionnels aux pressions qu'elle supporte.* Ce qu'on exprime par l'équation schématique :

$$p.\,v. = \text{constante}.$$

qui correspond à l'énoncé suivant de la loi : à température constante, le produit du volume d'une masse de gaz par la pression qu'elle supporte, est constant. Cette loi fut d'abord admise comme rigoureusement vraie ; mais les progrès réalisés dans l'art expérimental nous ont appris qu'elle n'échappe pas à l'infirmité de toute loi physique, qui est d'être plus ou moins faussée dans chaque cas particulier. Regnault a grandement contribué à nos connaissances sur ce sujet.

D'une façon générale, lorsqu'on soumet, à température constante, un gaz à une pression de plus en plus grande, on peut observer deux cas : ou bien le volume du gaz diminue d'abord plus rapidement qu'il ne devrait le faire, si la loi de BOYLE-MARIOTTE était vraie, puis la variation tend à devenir régulière, le produit $p.\ v.$ devenant presque constant ; puis une variation de sens contraire à la première se manifeste, et brusquement, à un moment donné, le produit $p.\ v.$ croît de façon désordonnée. Ce sont les gaz de cet ordre que l'on a considérés, longtemps, comme étant des gaz non liquéfiables, autrement dits, *permanents*. Cette expression n'est plus vraie aujourd'hui, et si on la conserve quelquefois dans le langage courant, c'est en lui donnant un sens autre que le sens primitif, et dont nous aurons l'explication au moment où nous étudierons le *point critique*. Enfin, pour une seconde catégorie de gaz, dès que la pression croît, le produit $p.\ v.$ diminue et pour une pression déterminée, la matière comprimée ne reste plus homogène, mais se sépare en deux couches : il y a eu liquéfaction d'une partie du volume gazeux. A partir de ce moment, le volume diminuant toujours, la pression ne croît plus ; seul, le volume du liquide augmente au détriment de la masse gazeuse, et, au moment où tout l'espace libre est occupé par la masse liquide, la pression monte rapidement : le gaz est remplacé par un liquide. Les anomalies auxquelles donne lieu la loi de BOYLE-MARIOTTE et que nous venons de synthétiser brièvement, trouveront leur explication mathématique plus loin, lorsque nous étudierons la théorie cinétique des gaz. Nous en retiendrons seulement, pour le moment, que la loi de BOYLE-MARIOTTE ne s'applique qu'à l'état présent, et n'est vraie, ou sensiblement vraie, qu'entre de très faibles limites.

Quand, à une variation de pression, s'ajoute un changement de température, le volume final est donné par l'application de la loi précédente et de la loi de GAY-LUSSAC :

LOI DE GAY-LUSSAC. *Les coefficients de dilatation à pression constante et à volume constant, à partir d'une température donnée, sont pour tous les gaz une seule et même constante qui ne dépend que de la température initiale.*

(1) La loi de MARIOTTE et celle de GAY-LUSSAC ne sont vraies que pour un gaz idéal ; en pratique elles conduisent à des résultats approchés ; on a constaté expérimentalement que le coefficient de compressibilité, sous toutes les températures et toutes les pressions, diminue quand la pression augmente ; que le coefficient de dilatation, sous pression constante pour une température donnée, croît d'abord avec la pression, passe par un maximum, puis diminue, etc. VAN DER WAAL a cherché à introduire dans l'expression combinée que nous avons

Elle est de 1/273 par degré de température, à partir de zéro degré. Cette loi peut encore se mettre sous la forme des deux propositions suivantes plus accessibles aux applications :

1° Le volume d'une masse gazeuse quelconque, à pression constante varie dans le même sens que la température absolue ;

2° La pression d'une masse gazeuse, à volume constant, varie dans le même sens que la température absolue.

On combine souvent la loi de Gay-Lussac et celle de Mariotte dans un seul et même énoncé algébrique :

$$p.\,v. = p_0\,v_0\,(1 + \alpha t) \tag{1}$$

qui donne le volume v_0 en fonction du volume v de la température t, de la pression p et du coefficient de dilatation $\alpha = \frac{1}{273}$

$$v = \frac{pv}{p_0\,(1 + \alpha t)}$$

Mise sous cette forme, cette relation est incommode, et il est utile, pour les besoins de la pratique, d'y introduire la température absolue T. On a :

$$p.\,v. = p_0.v_0\,(1 + \alpha t).$$

$$p.\,v. = p_0.v_0\,\alpha\left(\frac{1}{\alpha} + t\right).$$

Or, on sait que $\alpha = \frac{1}{273}$, on peut donc écrire :

$$pv = p_0.v_0\,\frac{1}{273}\,(273 + t).$$

Or, $273 + t$, c'est la température absolue (1) $273 + t = T$ d'où :

indiquée des termes correctifs au sujet desquels nous entrerons en plus de détails au paragraphe de la théorie cinétique des gaz ; il a donné à l'équation simple :

$$p.\,v. = p_0.v_0\,(1 + at)$$

la forme $p + \frac{a}{v^2}\,(v - b) = \left(p_0 + \frac{a}{v_0^2}\right)(v_0 - b)\,(1 + at)$

b est ici le quadruple du volume moléculaire ; c'est une constante pour chaque gaz et qu'on appelle le *covolume*, a est l'attraction spécifique des molécules entre elles.

(1) La loi de Gay-Lussac dit, sous une forme autre, qu'un degré d'élévation de la température fait varier le volume ou la pression d'un gaz de $\frac{1}{273}$ de la valeur qu'ils ont à zéro. Si donc on suppose un gaz parfait, soumis au refroidissement,

$$p.\ v. = p_0.v_0 \frac{1}{273}(T).$$

$$\frac{pv}{T} = \frac{p_0.v_0}{273}$$

Expression très générale, que l'on peut traduire, en langage ordinaire, en disant : *le produit du volume par la pression, pour une même masse gazeuse, divisé par la température absolue, est une quantité constante.*

L'une quelconque des lois peut être déduite des deux autres ; soit V_0, p_0, T_0, le volume, la pression et la température initiale, et chauffons le gaz, à pression constante, jusqu'à la température T ; suivant la première des lois de GAY-LUSSAC, on a :

$$(1) \qquad \frac{v_0}{v_1} = \frac{T_0}{T_1}$$

v_1 étant le volume, à la température T ; comprimons maintenant ce gaz, de façon à revenir au volume primitif v_0.

Suivant la loi de MARIOTTE, le produit du volume, par la pression, demeure constant ; nous aurons donc à T_1 degré :

$$(2) \qquad p_0.v_0 = p,\ v_0.$$

p, étant la nouvelle pression. La première équation nous donne :

$$(3) \qquad V_1 = \frac{T_1}{T_0} v_0.$$

En substituant cette valeur dans l'équation (2) nous avons :

$$\frac{p_0}{p_1} = \frac{T_0}{T_1}$$

qui synthétise la seconde loi de GAY-LUSSAC.

ce fluide idéal ne s'écartera pas de la loi rigoureuse, et diminuera de $\frac{1}{273}$ de son volume par degré ; nous sommes donc conduits à admettre que 273 degrés au-dessous de zéro, si la loi est vraie, un gaz serait réduit à rien, sa matérialité aurait disparu. Ce chiffre de 273 est le *zéro absolu*, et un gaz au zéro absolu serait réduit à zéro.

Ces conclusions sont physiquement absurdes, mais ont une grande importance en ce sens, qu'elles représentent la limite inaccessible de ce qui, aux températures ordinaires, est une réalité, et jouent, à ce titre de limite, un grand rôle dans la théorie de la chaleur et des gaz.

Au lieu d'opérer comme nous l'avons fait précédemment, à l'aide d'un volume gazeux constant, mais indéterminé, prenons un volume bien défini, celui occupé par une molécule gramme, et soit :

$$v_0 = 1 \text{ mol. gramme} = 22{,}38 \text{ litres.}$$

ce que nous avons appelé le volume moléculaire. Du moment qu'à température et pression constantes, la quantité de gaz est proportionnelle au volume pris, la valeur actuelle de l'expression pv-T est proportionnelle au volume initial considéré ; et, en vertu de la loi d'Avogadro, si nous considérons le volume gramme moléculaire celui-ci sera toujours le même, sous les mêmes conditions, pour tous les gaz.

Cette convention faite, l'expression $\frac{p_0.v_0}{273}$ devient une quantité constante qu'on représente par R et l'on a alors :

$$(1) \qquad \frac{p_0.v_0}{273} = R.$$

$$(2) \qquad p.v. = RT.$$

Ce qu'on traduit en langage ordinaire, en disant : le produit de la pression d'un gaz par son volume, est proportionnel à la température absolue de ce gaz.

L'expression (1) permet de calculer facilement la valeur de R qui devient une constante. En effet v_0 est constant ; c'est le volume gramme-moléculaire, dont la valeur est 22,38 ; la pression p_0 en grammes, par centimètre carré est de 1.033 ; T est la température absolue connue ; d'où la valeur en R :

$$R = \frac{1.033 \times 22.380}{273} = 84.678.$$

Cette valeur dépend évidemment des unités de volume et de pression qu'on adopte ; ainsi calculons R avec l'oxygène, le volume étant exprimé en litres, et la pression en millimètres de mercure. Le poids du litre d'oxygène est de 1 *g*.. 43. On aura donc, pour le volume à zéro degré, et sous 760 millimètres de mercure, d'un gramme de ce gaz :

$$Vo = \frac{1000 \text{ cm}^3}{1{,}43} \; 699 \text{ cm}^3 \; 25$$

à $+ t$ on aura :

$$Vt = 699{,}25 \, \frac{760 + \alpha t}{p.}$$

On déduit de là la valeur de R, en considérant l'équation (1). En effet :

$$p_0 = 0{,}760 \text{ ou } 1.033 \text{ gr.}; \; v_0 = 699{,}25$$

et l'on a :

$$R = \frac{699{,}25 \times 1.033}{273} = 2.646{,}5.$$

Cette valeur doit être rapportée à la molécule, en la multipliant par 32, ce qui donne la valeur trouvée précédemment.

Cette valeur de R est en général arrondie et l'on adopte le chiffre 84.750 qui correspond à un volume v mesuré, en centimètres cubes, et à une pression, p exprimée en grammes, par centimètre carré de surface ; ce nombre joue un grand rôle dans les calculs physico-chimiques et nous aurons maintes fois l'occasion de le retrouver. Il a, parfois, une signification abstraite, mais, le plus souvent, il prend un sens concret et désigne des centimètres-grammes de travail, ou une quantité équivalente d'une autre forme de l'énergie.

Il existe une troisième loi relative aux gaz, c'est la LOI DE JOULE; elle est relative à l'énergie des gaz.

L'expérience montre que la compression des gaz dégage de la chaleur, et, inversement, que leur détente est accompagnée d'un refroidissement. JOULE a cherché si ce refroidissement est dû uniquement à ce que l'augmentation de volume est accompagnée d'un travail extérieur, ou s'il provient en partie d'un travail moléculaire intérieur. La loi qu'il a donné montre que l'énergie interne d'un gaz ne varie pas avec sa pression ; elle peut être mise sous la forme suivante :

LOI DE JOULE. *A une même température l'énergie interne d'une masse de gaz est invariable ; elle ne dépend pas du volume, ni, par conséquent, de la pression du gaz.*

Ce n'est qu'une loi approchée, qui peut se déduire, du reste, de la loi de GAY-LUSSAC. Elle n'est suivie avec rigueur, que par les gaz parfaits.

L'expression de la constante R, donnée précédemment, comporte un rapport simple, avec l'équivalent mécanique de la chaleur J qu'il est utile de connaître, et qui apporte souvent une certaine simplification dans les calculs dérivés des lois des gaz. Le produit $p.\,v.$ peut, en effet, être exprimé en grammes-centimètres, $p.$ étant exprimé en $\frac{g}{m^2c}$ et v en cm^3 ; on a donc $p.\ v.\ cm \times g$; pour rapporter la valeur de R à l'équivalent mécanique de la chaleur, il ne suffit plus que de diviser

par la valeur correspondante de J. Si l'on effectue ce calcul, on obtient, pour R la valeur :

$$R = \frac{1033 \times 22{,}80}{273 \times 42.350} = \frac{84.678}{42.350} = 2$$

et l'équation générale des gaz prend, dès lors, moléculairement la forme simple :

$$p.\ v. = 2T$$

la petite calorie étant prise comme unité.

On emploie fréquemment cette expression modifiée pour calculer le travail effectué par un gaz qui se détend, ou celui qu'il faut exercer sur un gaz qu'on comprime : ce travail est alors égal au produit du volume par la pression et peut être facilement exprimé en unités de chaleur.

Supposons, par exemple, que nous cherchions à déterminer la quantité de chaleur absorbée par la naissance, dans une réaction chimique, d'une molécule gazeuse, à zéro degré ; nous aurons immédiatement, en appelant Q cette quantité :

$$Q = 2T = 546 \text{ calories.}$$

Cette loi est d'une application très générale et nous aurons l'occasion de l'utiliser plusieurs fois dans le cours de ce volume.

Quoique les lois que nous venons d'examiner ne s'appliquent qu'aux gaz parfaits, gaz idéals, elles sont encore suffisamment exactes dans les conditions ordinaires de la pratique, et peuvent être considérées comme vraies dans leurs conséquences.

Phénomènes de vaporisation et de condensation. — On donne le nom de vapeurs aux fluides gazéïformes obtenus par l'échauffement des liquides ; et ces fluides gazeux se distinguent des gaz proprement dits, par la facilité avec laquelle ils reprennent l'état liquide. Ce sont des gaz, mais des gaz au voisinage de leur point de liquéfaction, aussi a-t-on proposé comme définition générale des vapeurs, celle de « fluide liquéfiable ».

Quand une vapeur est séparée de son liquide générateur, elle peut prendre, sous l'action de la chaleur, un état semblable à celui d'un gaz, et dans ces conditions elle obéit d'autant mieux aux lois de Boyle-Mariotte et de Gay-Lussac, qu'elle est plus éloignée de son point de liquéfaction. Considérée en présence du liquide générateur, elle se

comporte tout différemment ; et le moindre refroidissement, ou la moindre compression, en provoque la condensation, et elle ne suit plus du tout les lois simples de l'état gazeux. Les vapeurs de la première catégorie sont dites *surchauffées* ; et celles de la seconde espèce, *saturées*. Les gaz soumis à des pressions croissantes, diminuent de volume en raison de la loi de MARIOTTE ; mais ce volume n'est pas exactement celui qu'il devrait être, si la loi était rigoureusement applicable. Tous les corps gazeux, au delà d'une certaine température caractéristique du gaz, suivent plus ou moins exactement la loi, et sans changer d'état, la pression croissant sans limite ; mais si l'on se trouve au-dessous de cette température caractéristique, la pression croissant sans cesse, il arrive un moment où le gaz cesse d'obéir à la loi, et se liquéfie. C'est maintenant un liquide, et qui suivra, comme tel, les lois de la compression des liquides.

On peut chercher à liquéfier un gaz de différentes façons ; en le refroidissant. C'est là une méthode générale, mais dont l'application dépend des moyens de réfrigération dont on dispose. On peut appliquer la compression seule ; mais ici on est non seulement limité par les pressions énormes qui sont nécessaires, mais aussi par cette condition, expérimentalement vraie, qu'au-dessus d'une température donnée, parfaitement déterminée pour un gaz donné, un accroissement de pression, seul, ne peut provoquer la liquéfaction, quelque considérable qu'il soit ; nous voyons donc intervenir dans les phénomènes de liquéfaction une température au-dessous de laquelle les gaz sont liquéfiables par l'accroissement de pression seul, et au-delà de laquelle ils ne le sont plus.

On a donné à cette température le nom de *température critique*. Cette propriété de l'état gazeux, entrevu par GAGNARD DE LA TOUR, fut définitivement établie par ANDREWS, qui montra en 1869 *qu'il y a pour chaque gaz une température critique au-dessus de laquelle la liquéfaction n'est plus possible, et à laquelle la liquéfaction se fait sous l'influence d'une pression déterminée sans changement de volume* (1).

Un gaz étant pris à sa température critique, sous sa pression critique possède une *densité critique* et un *volume critique*.

(1) On a proposé plusieurs méthodes indirectes pour déterminer les constantes de l'état critique et notamment, on a signalé entre la température critique et la température absolue d'ébullition sous pression normale, la relation suivante :

$$Tcr = Teb + 1.55.$$

Voici, pour quelques gaz, la température critique et la pression critique correspondante :

Substances	Température critique	Pression critique
Hydrogène	— 234,5	20
Azote	— 146	35
Argon	— 121	50,6
Oxygène	— 118,8	50,8
Acide carbonique	+ 31,35	73,0
Méthane	— 81,8	54,9
Oxyde azoteux	+ 36	71,9
Anhydride sulfureux	157,0	78,9
Ether éthylique	194,4	35,6
Oxyde d'éthyle	243,0	63

Pratiquement on voit que la liquéfaction d'un gaz peut être obtenue sans pression très considérable et à mesure que la température du gaz est prise plus basse, la pression correspondant à la liquéfaction diminue aussi. On peut même dire, pratiquement, que si à une température donnée, un gaz n'est pas liquéfié sous une pression de 100 atmosphères, il ne se liquéfiera pas à cette température à quelque pression qu'on le soumette. Cette nécessité de se mettre au-dessous de la température critique explique très bien qu'on ait pu réaliser, au début, des pressions énormes dépassant 500 atmosphères, sans résultats au point de vue de la liquéfaction ; et ce sont même des conclusions expérimentales tirées de ces expériences, aidées des résultats de la thermodynamique, qui ont conduit à cette notion si importante de la température critique.

La condition nécessaire pour obtenir la liquéfaction d'un gaz, c'est de réaliser une température suffisamment basse, et telle qu'elle soit en dessous de son point d'ébullition normal. Si la température du gaz n'est pas abaissée jusqu'à sa température critique, aucune presion, quelque considérable qu'elle soit, ne pourra en amener la liquéfaction ; tandis que souvent, à une température peu au-dessous de ce point critique, la liquéfaction peut être obtenue à une pression même peu différente de la pression atmosphérique.

Tous les gaz ont été obtenus liquides ; et la liquéfaction peut être réalisée par un abaissement suffisant de température.

Une des méthodes grâce auxquelles on a pu obtenir la liquéfaction des gaz, considérés pendant longtemps comme étant permanents, c'est-à-dire, inliquéfiables, et qui a servi notamment à la liquéfaction de l'oxygène, consiste à abaisser la température du gaz autant que possible, et à le soumettre simultanément à une très forte pression ; puis à provoquer soudainement une DÉTENTE, c'est-à-dire un abaissement considérable de pression. Le gaz, en se distendant, accomplit un travail et, pour effectuer celui-ci, il a besoin de dépenser de la chaleur, en quantité équivalente. Cette chaleur, il est obligé de la prendre à lui-même, il en résulte un abaissement considérable de sa température propre, et la liquéfaction d'une partie de sa masse.

Le principe de cette méthode fut donné et appliqué, par le physicien français CAILLETET, en 1877, et lui permit de liquéfier la plupart des gaz dits, alors, permanents. L'appareil dont il se servit est bien connu et se trouve reproduit dans tous les traités élémentaires de chimie. Il a été appliqué et perfectionné ultérieurement par OLZEWSKI, DEWAR, PICTET, HAUTEFEUILLE et CHAPUIS, TROOST, etc. et a conduit, entre les mains de ces savants, à la liquéfaction de tous les gaz dits permanents, en moins de 20 ans.

On a fondé sur ce principe des machines industrielles, mais il ne semble pas qu'elles aient donné des résultats pratiques. Plus heureuse a été la tentative faite avec les machines à cascades, dites aussi à cycles multiples et fermés qui utilisent successivement, pour obtenir la liquéfaction d'un gaz, le froid produit par l'évaporation de plusieurs liquides de plus en plus volatils.

On applique, depuis quelques années, un principe différent pour obtenir la liquéfaction des gaz ; il est basé sur l'obtention du refroidissement d'une masse gazeuse, quand elle se détend, continuellement, sans aucun travail extérieur.

Le principe de cette action a été particulièrement étudié par JOULE et THOMSON. THOMSON (lord KELWIN) a montré en 1854, par une méthode basée sur les lois de l'écoulement des gaz à travers les cloisons poreuses, que la détente, sans travail extérieur, est accompagnée, pour l'air et l'acide carbonique, d'un léger abaissement de température ; les valeurs trouvées pour ce refroidissement sont à peu près exactement en raison inverse du carré de la température absolue, et pratiquement on peut calculer ce refroidissement à l'aide de la formule suivante :

$$\theta = A \left(\frac{273}{T}\right) 2\,p.$$

θ étant l'abaissement de température, p, la différence de pression en atmosphères, A, le refroidissement pour une différence de pression de un atmosphère entre les deux faces de la cloison poreuse à 0° C.

Les valeurs de A pour l'air et l'anhydride carbonique sont de 0,276 et 1,388. Le refroidissement est d'autant plus faible que le gaz suit mieux la loi de MARIOTTE.

Dans l'expérience de THOMSON, le gaz traversait un orifice étroit, ou filtrait à travers un manchon poreux. Il se produisait un travail extérieur et un abaissement de température ; mais la chaleur disparue était légèrement supérieure à l'équivalent du travail extérieur effectué, et cette différence provenait d'un travail intérieur dont l'existence longtemps niée, fut enfin démontrée ; cette différence bien faible pour l'hydrogène, appréciable pour l'air et assez forte pour l'acide carbonique, permettait d'affirmer qu'elle eût été nulle dans un gaz parfait.

Le refroidissement observé dans ce cas est dû précisément à ce que les gaz non parfaits ne suivent pas exactement les lois vues précédemment.

Le refroidissement obtenu dans ces conditions est pour l'air et à la température ordinaire, d'environ 0°,27 pour une différence d'une atmosphère de pression ; par conséquent trop faible pour qu'il soit possible d'obtenir, par un seul écoulement, même avec de très fortes différences de pression, la liquéfaction d'un gaz tel que l'air ou l'oxygène, ou l'azote. La valeur du refroidissement est indiquée par la loi de JOULE-KELWIN. On a pour l'air :

$$\theta = 0{,}276\ (p_1 - p_2)\left(\frac{273}{T}\right)^2.$$

où $p_1 - p_2$, représente la différence de pression mesurée en atmosphères. On voit que l'effet est d'abord très faible, mais qu'il peut être augmenté en combinant l'action de plusieurs détentes. On arrive ainsi à refroidir le gaz progressivement jusqu'à ce que sa température soit descendue au-dessous du point critique et que la liquéfaction se produise.

Le travail nécessité pour obtenir ce résultat ne dépend pas de $p_1 - p_2$ mais de $\frac{p_1}{p_2}$ et l'on peut maintenir ce rapport petit, même pour une grande différence $p_1 - p_2$ en ne laissant pas le gaz se détendre jusqu'à zéro, aussi en prenant pour p_1 et p_2, 20 atmosphères $\frac{p_1}{p_2} = 11$ et $p_1 - p_2 = 200$.

Le principe de cette action a été appliqué industriellement et notamment dans un appareil classique dû à Linde (fig. 1). Pour arriver à abaisser suffisamment la température du gaz que l'on veut liquéfier par compression et détente seules, on accumule l'effet de plusieurs détentes successives, en faisant servir chaque détente au refroidissement du gaz de la détente suivante. Ce résultat est obtenu à l'aide d'une détente continue, et par l'application du principe du contre-courant, réalisé

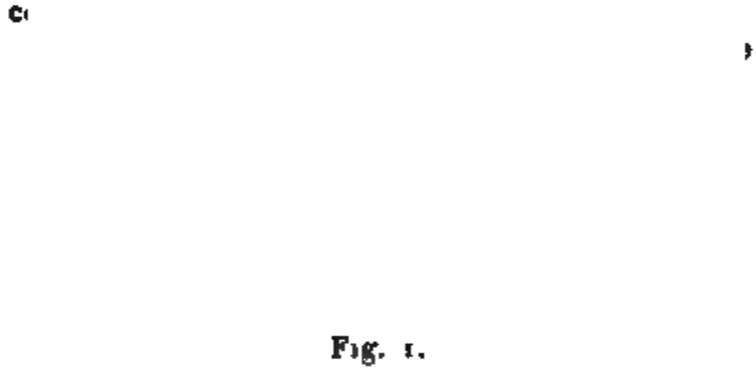


Fig. 1.

dans ces appareils aussi parfaitement que possible au moyen de deux tubes concentriques très longs et enroulés en forme de spirale. Le gaz comprimé parcourt de haut en bas le tuyau intérieur du double serpentin vertical, s'écoule par un robinet placé à son extrémité inférieure à une pression plus basse, et s'en retourne par l'espace annulaire ménagé entre le tuyau intérieur et le tuyau extérieur, cédant au gaz comprimé qui arrive par le tuyau intérieur le froid produit par la détente.

Par ce moyen, la température, avant et après cette détente, s'abaisse graduellement jusqu'à ce que la température de la liquéfaction soit atteinte.

Le gaz liquéfié, il importe de pouvoir le recueillir et de le conserver

à la pression atmosphérique. Cette opération, qui présentait de nombreuses difficultés au début a été réalisée d'une façon simple et très pratique. On met simplement le liquide dans un vase ouvert à doubles ou triples parois et entre lesquelles on a fait le vide. Le gaz se conserve très bien dans ces conditions.

Courbes Isothermiques. — Tout liquide tend à prendre l'état gazeux, et la mesure de cette tendance est ce qu'on appelle la *tension de vapeur* du liquide. Les liquides manifestent cette tendance à des degrés variables. Si l'on abandonne de l'eau, dans un vase ouvert et à la température ordinaire, elle émet des vapeurs, mais la tension de ces vapeurs est peu élevée, et l'eau ne s'évapore que lentement. Au contraire de l'alcool, dans les mêmes conditions, ou de l'éther sulfurique, s'évaporeront avec une bien plus grande rapidité.

Si on remplace l'eau, l'alcool et l'éther, par du mercure, celui ci a bien encore une tension de vapeur mais elle est très faible et il faudrait un temps pratiquement infini pour le faire disparaître.

Pour chaque liquide il existe à une température donnée, une tension de vapeur déterminée et fixe. C'est la tension de saturation de la vapeur. Elle est indépendante de la masse du liquide et varie seulement pour un même liquide, avec la température et la pression. Pour tous les liquides, la tension de vapeur croît avec la température et cela explique que l'évaporation des liquides soit plus active, à mesure que la température croît.

Quand la tension de vapeur du liquide égale la pression extérieure, le liquide se transforme librement en vapeur et il est dit être en ébullition.

Quand on chauffe un liquide dans un espace clos, la zone de séparation du liquide et des vapeurs, nette au début, devient de moins en moins distincte, et pour une température qui est la température critique de la vapeur, la zone de séparation disparaît et il est impossible de distinguer le liquide de sa vapeur : à ce moment la pression régnante est la pression critique.

Si, laissant la température constante, on fait croître la pression, que se passe-t-il ? Supposons une vapeur enfermée dans un piston, et faisons croître la pression en abaissant de plus en plus le piston. Au début, il y aura compression, à un certain moment on atteindra une pression égale à la pression critique pour la température considérée, il y aura condensation de la vapeur à partir de ce moment si la pression continue à s'exercer elle ne montera plus, mais la quantité de

liquide formée ira en croissant jusqu'au moment où toute la vapeur sera condensée ; à partir de ce moment, la pression ira en croissant et beaucoup plus rapidement qu'au début, il n'y aura plus de gaz ou de vapeur et la marche de la compression suivra les lois de la compression des liquides.

Pour se rendre nettement compte de ce phénomène et de son importance, il est nécessaire d'en suivre le développement à l'aide des courbes d'Andrews (fig. 2). Cherchons, par exemple, les variations du volume d'une masse donnée d'acide carbonique, et représentons ces variations, à l'aide d'un graphique, en portant en abscisses les variations v du volume spécifique et en ordonnées les variations corrélatives de la

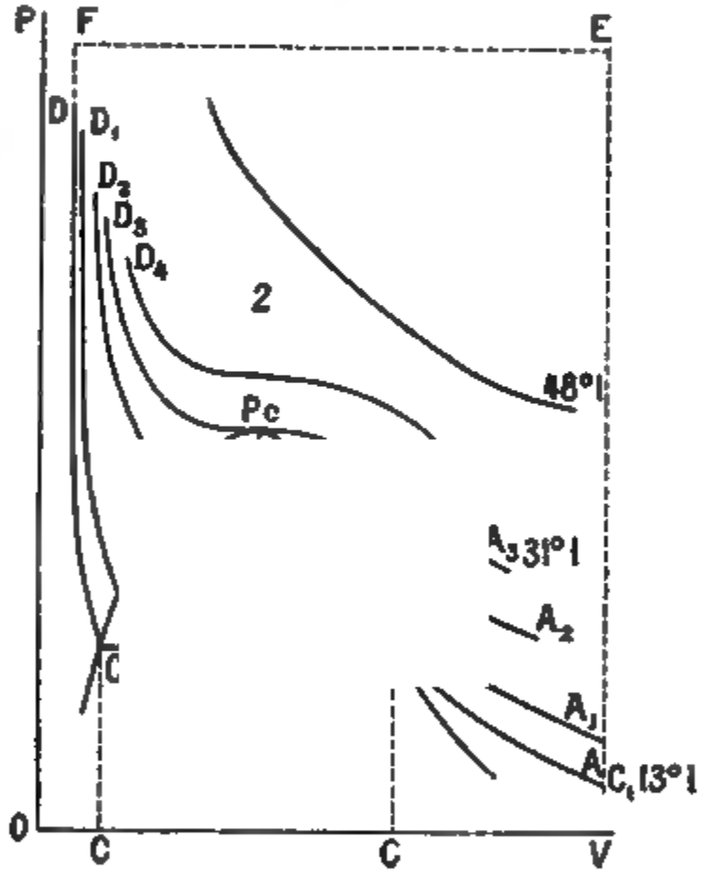


Fig. 2.

pression p. Partons d'un état pour lequel la pression et le volume sont représentés par le point A ; à gauche de la figure la température sera maintenue invariable à 7° C. Si on fait croître la pression, le volume diminue et l'on arrivera ainsi jusqu'au point B. A ce moment, le gaz est prêt à se résoudre en liquide ; il est saturé ; pour la moindre variation de volume il résout en liquide. Si l'on diminue l'espace occupé par le mélange on marche vers C, dans le sens des volumes

tendant vers zéro ; mais ici, contrairement à ce que nous observions jusqu'en B, la pression demeure constante. BC est une parallèle à l'axe des volumes et si ce dernier décroît, la pression demeure invariable et il se condense de la vapeur. Bientôt arrive un moment où il n'y a plus de gaz, tout sera liquéfié quand le volume sera ce qu'il est en C ; et à partir de ce moment, comme les liquides sont peu compressibles, la pression croîtra rapidement de C en D, mais jamais le volume ne pourra atteindre la ligne O*p* qui représente pour lui, la matérialité, et ce que nous verrons bientôt sous le nom de *co-volume* La ligne ABCD décrite par le gaz, à mesure que nous avons diminué le volume à lui offert, porte le nom d'*isothermique* ; elle est formée de trois segments à propriétés différentes : le segment AB qui représente un état purement gazeux, le segment BC qui représente un état mixte, le segment CD qui représente un état purement liquide. Si l'on recommence la même série d'opérations avec des volumes gazeux identiques, mais à des températures croissantes, on arrive à obtenir des séries d'*isothermes* ; et à mesure qu'on prendra des températures plus élevées, il faudra une diminution de volume plus forte, pour liquéfier le gaz ; et, d'autre part, le volume du liquide sera d'autant plus grand que la température sera elle-même plus élevée, malgré une forte pression qui l'affecte peu. Il en résulte que les points successifs B et C vont à la rencontre l'un de l'autre et pour un certain *isotherme*, celui de 31°5, dans le cas envisagé, ils se confondent en B_2. En ce point, les propriétés du gaz et du liquide se confondent, sous le même volume et la même pression : c'est le *point critique*. A ce point, le volume est dit *volume critique*, et la pression, *pression critique*, et sont des *constantes critiques* d'un gaz. On évalue la température critique en température absolue T et ce point porte souvent le nom de *point d'ébullition absolu*.

On voit que les lignes isothermiques divisent l'espace en trois régions : l'une où l'on ne peut avoir que des gaz ; l'autre où le gaz est à l'état de vapeur, en présence du liquide vaporisable ; et enfin, la troisième, où il ne peut y avoir que des liquides. En dehors de la courbe BB′, B_2C_1C il peut y avoir un état purement liquide ou purement gazeux, il ne peut y avoir de condensation d'état mixte.

On dit souvent d'un gaz, au-dessous du point critique qu'il est une vapeur, l'état vraiment gazeux étant situé au-dessus du point critique.

Les courbes isothermiques d'Andrews sont réversibles ; c'est-à-dire, par exemple, qu'on arrive au même système d'isothermes, soit en prenant de l'acide carbonique gazeux comme nous l'avons fait, et en diminuant sans cesse son volume à différentes températures, constantes

pour une même expérience ; soit en prenant de l'anhydride liquide, et en lui faisant occuper des volumes successivement croissants, à différentes températures, constantes, pour une même expérience.

Ce passage graduel et réversible de l'état gazeux à l'état liquide, montre que la séparation n'est pas absolue entre ces deux états, mais se poursuit graduellement.

Les solides, eux aussi, ont une tension de vapeur qu'il est possible de mesurer : la glace émet des vapeurs dont la tension est connue.

De même, on sait qu'un morceau de camphre émet des vapeurs, sans passer par l'état liquide ; il en est de même de l'arsenic, légèrement chauffé, qui se vaporise bien avant de fondre.

On dit que les corps solides, qui émettent des vapeurs, quand on les chauffe, se *subliment*. Les vapeurs de sublimation se distinguent de celles de la vaporisation proprement dite, par ce fait que, soumises à une action réfrigérante, elles reviennent à l'état solide, sans passer par l'intermédiaire de l'état liquide. Ces phénomènes de sublimation sans fusion se remarquent, généralement, chez les corps dont le point de fusion est très voisin du point d'ébullition.

Ces variations de points de sublimation et de fusion paraissent intimement liées aux conditions de pression, auxquelles le corps est soumis. En réduisant la pression convenablement, on peut toujours arriver à rapprocher le point de sublimation ou d'ébullition d'un corps, de son point de fusion. C'est sur ce principe que reposent les distillations sous pression réduite, d'usage courant dans les laboratoires et dans l'industrie.

L'expérience a montré que dans certaines conditions, la tension de vaporisation de quelques corps dans un gaz pouvait être supérieure à ce qu'elle serait à la même température dans le vide, et l'on a admis que ce fait est dû à ce que les gaz peuvent agir comme de vrais solvants. Cette action est surtout manifeste pour les gaz pris sous pression élevée. Quand un liquide contient un corps en dissolution, la tension de sa vapeur est diminuée à toute température, et l'abaissement de la tension pour une faible quantité de substance est proportionnelle à cette quantité pour un volume donné de liquide. C'est la loi de Wüllner, que nous verrons ultérieurement en détail, dans un autre chapitre.

Si nous prenons, par exemple, une solution très diluée d'un corps non volatil, dans un solvant volatil, et si on chauffe le mélange, il émet d'abondantes vapeurs, au-dessous du point où en émettrait le solvant pur ; le dégagement de ces vapeurs ira en se ralentissant, à

mesure que la concentration croîtra ; si l'on veut obtenir, avec un solvant donné, tenant en dissolution un corps non volatil, une pression de vapeur déterminée, il est nécessaire de le porter à une température supérieure à celle qui serait nécessaire si l'on opérait avec le solvant pur. Il en résulte, comme conséquence, que le point d'ébullition d'une solution, est plus élevé que le point d'ébullition du solvant pur

Cette remarque trouve son application dans l'expérience journalière, où l'on a souvent besoin de bains liquides bouillant à des températures déterminées ; c'est ainsi que l'eau pure, bouillant à 100°, on obtiendra une solution aqueuse, bouillant à 110°, en prenant une solution saturée de sel marin ; si l'on remplace le sel marin par du chlorure de calcium, on pourra monter jusqu'à 180° ; mais il importe de remarquer que si la température du liquide solvant croît, celle de sa vapeur demeure fixe et invariable.

Distillation de mélanges volatils. — Nous avons admis, jusqu'ici, que nous opérons avec un solvant seul volatil ; qu'arrive-t-il si le solvant et le corps dissous sont tous deux volatils?

L'expérience montre que le point d'ébullition varie ; le point d'ébullition du mélange est abaissé au-dessous du point d'ébullition du corps dont le point d'ébullition est le plus élevé, mais cet abaissement dépend de la somme des tensions de vapeur des deux substances.

Prenons, par exemple, un mélange d'alcool et d'eau. La vapeur du mélange renfermera, à la fois des vapeurs d'alcool et de la vapeur d'eau ; et le mélange entrera en ébullition à une température telle, que la somme des deux tensions de vapeurs soit égale à la pression exercée par l'atmosphère, sur le mélange liquide. En général, la composi- du mélange liquide est différente de celle de la vapeur qu'il émet ; il en résulte que le liquide s'appauvrit constamment en un de ses éléments et à mesure que l'ébullition se poursuit, le point d'ébullition croît, car, à chaque variation de composition du mélange liquide, correspond une température telle que la tension du mélange des vapeurs émises égale la pression s'exerçant sur le liquide en ébullition. Le point d'ébullition croît parce que le liquide s'appauvrit constamment de la substance la plus volatile ; le point d'ébullition final sera le point d'ébullition de la substance la moins volatile du mélange. Si l'on opère avec un mélange d'eau et d'alcool, l'ébullition commencera aux environs de 78° et se poursuivra à 100°, dès que tout l'alcool aura passé à la distillation. Mais, ceci, à la condition que le corps à point d'ébullition le plus élevé soit en excès ; sans quoi, comme les vapeurs

émises sont formées d'un mélange des deux substances, *on ne pourrait arriver à les séparer*. Il est très difficile d'arriver à débarrasser complètement le corps le plus volatil du corps qui l'est moins, quoique cette séparation soit théoriquement possible.

Certains mélanges, cependant, ne suivent pas la loi qui vient d'être énoncée et tendent à se séparer à la distillation, d'une part, en l'un des composants, et, d'autre part, en un mélange des deux, dont le point d'ébullition est constant.

Un tel mélange peut être distillé sans modifications absolument comme un corps pur, la composition du distillat étant la même que celle du corps résiduaire. C'est, notamment, le cas avec les mélanges aqueux d'alcool propylique et d'acide formique. Un mélange d'alcool propylique et d'eau, renfermant 70 pour cent d'alcool, a un point d'ébullition minimum ; c'est-à-dire que la tension de vapeur d'un tel mélange est supérieure à celle de n'importe quel autre mélange d'alcool propylique et d'eau ; aussi bien, si l'on distille un mélange d'alcool propylique et d'eau, en proportion quelconque, il arrivera un moment où une température constante d'ébullition sera établie, et elle correspondra à la distillation d'un mélange de 30 parties d'eau pour 70 d'alcool, et le résidu de la distillation aura la même composition.

Si l'on veut bien se souvenir que l'on admet comme caractéristique des corps purs, la constance du point d'ébullition, on comprendra qu'on ait pu confondre, parfois, des mélanges analogues à ceux que nous venons de voir, avec des corps purs. Des cas semblables à ceux que nous venons de voir se rencontrent très souvent en chimie ; l'acide azotique n'a un point d'ébullition fixe qu'à 126°, et renferme alors 32 o/o d'eau.

Le point d'ébullition de deux liquides *partiellement miscibles* donne, au début, un distillat de composition définie, et cela, aussi longtemps qu'une zone de séparation existe dans l'appareil distillatoire. Dès que celle-ci a disparu, la distillation se poursuit absolument comme s'il s'agissait d'un mélange de deux solvants miscibles.

Dans le cas de la distillation de deux corps *non miscibles*, aucun n'a d'influence sur la tension de vapeur de l'autre, et dès que la somme des pressions de vapeur du mélange égale la pression de l'atmosphère extérieure, la distillation commence et se poursuit sans qu'on puisse constater de variations. Considérons, par exemple, le cas d'un mélange d'eau et de nitrobenzène. Le point d'ébullition de ce mélange est de 99° avec une pression de 760 mm. A cette température la tension de vapeur de l'eau est de 733 mm.; la tension de vapeur du

nitrobenzène est de 27 mm. Cependant, quoique la tension de vapeur du nitrobenzène soit relativement très faible, la quantité de ce corps qui passe à la distillation est considérable ; on peut en calculer le poids d'après la tension de sa vapeur, grâce à la loi d'Avogadro. Le poids moléculaire de l'eau est de 18, celui du nitrobenzène de 123. Si l'on considère la molécule-gramme à 99° son volume est de :

$$\frac{22.4\,(273 + 99)}{273}$$

et le mélange de vapeur renfermera $\frac{18 \times 733}{760}$ de vapeur d'eau et $\frac{123 \times 27}{760}$ de vapeur de nitrobenzène. Le rapport des poids d'eau et de nitrobenzène passés à la distillation est alors de 18×733 à 123×27, c'est-à-dire, en gros, de 4 à 1. Donc, quoique la tension de vapeur du nitrobenzène ne soit que le 1/27 de la tension totale, le cinquième du liquide recueilli est formé de nitrobenzène. Ceci tient au faible poids moléculaire de l'eau, comparé à celui du nitrobenzène. On tire de ceci une conclusion d'intérêt pratique évident, et mise à profit dans de nombreuses opérations de chimie organique, portant le nom de *distillation à la vapeur*.

L'exemple que nous avons donné montre, en effet, clairement que même pour des corps n'ayant à 100° qu'une très faible tension de vapeur, la distillation, par un courant de vapeur d'eau, peut parfaitement entraîner la totalité d'un corps, très rapidement.

Théorie cinétique des gaz. — Nous avons vu, au sujet de la théorie atomique, et nous verrons dans les chapitres suivants, que les atomes élémentaires ne sont susceptibles d'existence que sous forme complexe, la théorie cinétique des gaz va nous permettre de déterminer quelle est la constitution mécanique de ces molécules ; en d'autres termes, de déterminer, si elles sont au repos ou en mouvement, et si, aux différents états de la matière, correspondent différents états mécaniques.

L'état gazeux se prête particulièrement bien à ce genre d'investigations, car il est sous la dépendance de lois relativement simples et d'application générale, fait que l'on ne retrouve ni dans l'état liquide, ni surtout dans l'état solide, encore très complexe et très mal connu.

L'état gazeux est régi dans toutes ses propriétés générales, par les lois très simples de Boyle-Mariotte, de Gay-Lussac, de Joule et d'Avo-

GADRO-AMPÈRE, qui relient ensemble, étroitement, les propriétés générales de l'état gazeux, à savoir la pression, la température, le volume, l'énergie interne et le nombre de molécules et mettent bien en évidence, par la généralité de leur application, l'identité de constitution mécanique des gaz, et la simplicité de propriété de la matière à l'état gazeux. On a proposé de nombreuses hypothèses pour expliquer cette généralité dans les propriétés essentielles de la matière gazeuse. Il n'y en a qu'une qui se soit montrée réellement satisfaisante, jusqu'ici et applicable jusqu'à un certain point, aux autres états physiques de la matière. Elle est l'œuvre de deux grands physiciens, de deux grands précurseurs, qui ont eu le génie inventif : CLAUSIUS et MAXWELL.

Cette théorie porte le nom de *théorie cinétique des gaz*. Suivant cette théorie, les particules de la matière, à l'état gazeux, identiques aux molécules, sont indépendantes l'une de l'autre et le volume apparent n'est qu'en minime partie occupé par ces molécules ; celles-ci ne sont pas au repos, mais animées de mouvements très rapides, et l'on a représenté la pression exercée par les gaz, sur les parois des vases qui les renferment, comme résultat d'actions atomiques ou moléculaires. Soit un gaz quelconque, enfermé dans une enceinte et exerçant une pression sur les parois de celle-ci. Quelle est l'origine et la cause de cette pression ? On ne peut admettre qu'elle soit due au poids du gaz ; il lui faut évidemment une autre cause. C'est alors qu'intervient la théorie cinétique.

D'après celle-ci, les myriades de molécules constituant les gaz seraient sans cesse en mouvement dans toutes les directions, se rencontrant l'une et l'autre à chaque instant, et rencontrant aussi les parois sur lesquelles elles exercent une force qui serait la pression. Ces molécules accomplissent des chemins rectilignes, constamment modifiés par les chocs, sur les parois supposées rigides et parfaitement élastiques. Ces chocs, qui se répètent des milliards de fois, constituent une sorte de bombardement moléculaire et, d'après la théorie cinétique, c'est le bombardement moléculaire qui serait la cause de la pression et la pression elle-même.

On conçoit facilement que l'on ne puisse constater de discontinuité dans la valeur de cette pression, puisque les chocs se répètent quelques milliards de fois par seconde.

C'est au moyen de cette ingénieuse conception que nous cherchons à rendre compte de l'origine de la pression exercée par les gaz sur les parois des vases qui les renferment. La force de résistance de cette

paroi doit être suffisante, pour changer le signe de la composante normale de la vitesse de chacune des molécules qui viennent la frapper à un instant donné ; c'est-à-dire leur communiquer une vitesse normale de signe contraire ; elle devra donc être proportionnelle à la vitesse des molécules, à leur masse, et au nombre de molécules frappant la paroi pendant l'unité de temps : c'est-à-dire au nombre de molécules contenues dans l'unité de volume ; et, enfin, une fois encore, proportionnelle à la vitesse des molécules ; en sorte que la pression que supporte une paroi, est donnée par une expression de l'ordre suivant :

$$P = A \times m.\, v^2.d.n.$$

où A est un facteur numérique ; m une masse moléculaire ; v une vitesse ; d une densité ; n un nombre de molécules ; mv^2 représente la force vive des molécules. Soit m la masse d'un gaz, v la vitesse moyenne qui règne dans le vase ; la force vive d'une molécule est de $\frac{1}{2}\, mv^2$ et si on la rapporte à un poids moléculaire $\frac{1}{2}\, MV^2$.

Si l'on a affaire à des molécules atomes toute l'énergie de la molécule est sous forme cinétique, et l'on a bien $\frac{1}{2}\, MV^2$, c'est alors de l'énergie de mouvement, analogue à celle d'un boulet de canon en voyage. Supposons, au contraire, que nous ayons affaire à des molécules biatomiques ; on admet qu'elles ont une forme analogue à celle d'un haltère, sauf la tige centrale, et il est facile de concevoir qu'en dehors du mouvement rectiligne, chaque atome ait un mouvement propre de translation ou de tremblottement par rapport à l'autre. Ces atomes peuvent tourner et vibrer tout en restant étroitement unis ; telle est la différence caractéristique entre les molécules monoatomiques et biatomiques. Chez les unes, il n'y a qu'une seule énergie, c'est l'énergie de translation $\frac{1}{2}\, mV^2$; chez les autres, chez les molécules biatomiques, il y a d'abord cette énergie de translation $\frac{1}{2}\, mV^2$, puis de l'énergie intra-moléculaire, et, si compliquée que la chose puisse paraître, on peut calculer le rapport de ces deux énergies.

Soit T l'énergie totale de translation et de vibration ; V l'énergie cinétique, énergie de translation seulement ; il est possible de calculer le rapport $\frac{V}{T}$ pour une molécule donnée. On détermine, pour cela, la

vitesse du son dans le gaz, et on applique une formule due à Laplace, qui établit une relation entre le rapport $\frac{V}{T}$ et le rapport des deux chaleurs spécifiques Cv et Cp, on a :

$$\frac{V}{T} = \frac{3C}{2c} - 1$$

dans laquelle $C = Cp$ et $c = Cv$.

Il est évident que C est plus grand que c, puisque C est corrélatif d'un travail extérieur. L'expérience a montré que pour la vapeur de mercure, qui doit être monoatomique, d'après la chimie, on a :

$$\frac{C}{c} = 1,66$$

$$\frac{V}{T} = \frac{3}{2}\left(\frac{5}{3} - 1\right) = 1$$

par suite $V = T$.

C'est-à-dire que toute l'énergie de la molécule est de l'énergie cinétique ; s'il n'y a pas d'énergie intra-moléculaire cela provient de ce que la molécule est monoatomique ; au contraire, considérons un gaz biatomique ; le rapport $\frac{C}{c}$ est plus petit que 1,66 et voisin de 1,44, et la formule donne alors :

$$\frac{V}{T} = \frac{3}{2}(1,4 - 1) = \frac{3}{2}0,4 = 0,6$$

$$V = 0,6\,T.$$

Cela veut dire que, chez les gaz biatomique, les 6/10 de l'énergie totale, sont de l'énergie de translation ; quant aux 4/10 qui manquent ils se retrouvent sous forme d'énergie intra-moléculaire, résultant de l'action réciproque des molécules.

Cette force vive des molécules est une fonction de la température ; et en vertu des lois combinées de Mariotte Gay-Lussac, elle est proportionnelle à la température T. A la température du zéro absolu, elle devient nulle ; le gaz ne contient plus de chaleur, et se trouve converti en un amas inerte de molécules immobiles et indépendantes.

Toutes les lois simples de l'état gazeux peuvent se déduire de la théorie cinétique, comme nous allons le montrer.

A priori d'abord, en admettant que la théorie soit vraie, et que les propriétés physiques d'un gaz résultent des propriétés de ses particules

constituantes, le raisonnement seul conduit à l'énoncé des lois simples de l'état gazeux. Soit, en effet, à température constante une masse donnée de gaz, renfermant un nombre donné aussi de molécules, dont l'action est connue ; changeons le volume de cette masse ; nous modifions, par cela même le nombre des molécules renfermées dans l'unité de volume ; et par conséquent, aussi, la pression ; et nous voyons, tout de suite, sans le moindre calcul, que si la pression dépend du nombre molécules renfermées dans un espace donné, elle variera en raison inverse du volume occupé par la masse gazeuse.

De même, à volume constant, faisons varier la température, la force vive des molécules varie aussi ; par conséquent la pression suivra des variations de même ordre.

Appliquons maintenant ce raisonnement *a priori*, à des vérifications algébriques, et considérons, au sein d'une masse gazeuse enfermée dans une enceinte, à parois rigides, mais infiniment élastiques, une particule indépendante de masse m animée d'une vitesse C ; cette particule frappera constamment les parois avec une énergie mc, mais, en vertu de l'élasticité de cette paroi, elle rebondira en arrière suivant sa direction d'approche, et son énergie sera $-mc$, en sorte que l'énergie totale sera $2mc$. Suppposons que le vase rigide soit un cube ; et soit s la surface d'un de ses côtés ; soit n le nombre total des particules m animées d'une vitesse C qu'il renferme. D'après l'hypothèse faite, et les lois de la mécanique, la vitesse d'une molécule peut être décomposée suivant les trois axes rectangulaires du cube $x.y.z$. avec la relation

$$x^2 + y^2 + z^2 = C^2.$$

L'action exercée par une molécule frappant les parois avec une vitesse C, se réduit à l'action de la composante, perpendiculaire à cette face.

Si nous considérons la composante x, cette action est égale à $2mx$; car, au moment du choc, la molécule perd une quantité de mouvement mx, et la réaction lui communique une énergie égale, et de signe contraire.

Cette action a lieu dans l'unité de temps sur les deux faces parallèles du cube $\frac{x}{s}$ pris, c'est-à-dire autant de fois que l'éloignement s des faces du cube, est compris dans l'espace que parcourt la molécule dans l'unité de temps. L'action totale d'une molécule dans l'unité de temps sera $\frac{2mx^2}{s}$. Si l'on fait le même raisonnement pour les deux autres

parois du cube, on aura identiquement $\frac{2my^2}{s}$ et $\frac{2mz^2}{s}$ soit au total :

$$\frac{2m}{s}(x^2+y^2+z^2)=\frac{2mC^2}{s}$$

Ceci étant pour une molécule ; mais dans la masse totale du gaz considéré, nous avons n molécules, dont l'action totale sera $\frac{2nmC^2}{s}$.

La surface totale du cube étant $6C^2$, pour en conclure la pression p par unité de surface, il faut diviser cette expression par la surface totale, ce qui nous donne :

$$p=\frac{nmC^2}{3s^2}.$$

Or, $s3$ est égal à v, volume du cube, en sorte qu'on peut écrire :

$$p=\frac{nmC_2}{3v}$$

ou :

$$pv=\frac{1}{3}nmC^2$$

Le deuxième terme de cette expression est un produit de nombres constants ; pv sera donc aussi constant, et nous trouvons ainsi, une vérification de la loi de MARIOTTE.

Nous avons supposé que le volume gazeux considéré est renfermé dans un vase de forme cubique ; cette condition est commode pour l'explication, mais il ne faudrait pas la croire indispensable, et le raisonnement est vrai, pour un vase de forme quelconque.

Du moment que $\frac{1}{2}mc^2$ représente l'énergie cinétique d'une molécule, l'expression $\frac{1}{3}nmC^2$ ou $\frac{2}{3}\frac{1}{2}nmC^2$ peut s'énoncer : *le produit de la pression d'un gaz par son volume est égal aux deux tiers de la force vive de ses molécules*. Ceci nous montre qu'un système moléculaire, analogue à un gaz, est en équilibre quand la force vive de ces particules constituantes est la même ; l'expérience montre, en effet, que les gaz sont en équilibre physique, quand ils ont même pression et même température, et qu'ils peuvent être mélangés dans ces conditions, sans variations. Si l'on considère une série de volumes gazeux identiques et de différente nature, et si on les échauffe chacun de la

même quantité, l'expérience montre que leur pression demeure constante, donc l'énergie cinétique des particules constituant chaque gaz, a dû être modifiée suivant le même rapport. Or, le produit du volume par la pression étant proportionnel à l'énergie cinétique des molécules, il en résulte que, pour chaque gaz, la variation de l'énergie cinétique totale, a été de même ordre ; ce qui permet de dire, qu'à pression constante, le volume de différentes masses gazeuses varie identiquement, pour des variations égales de température; et, par extension, que tous les gaz ont le même coefficient de dilatation : c'est la loi de la dilatation des gaz dans sa plus grande généralité.

Ces considérations nous permettent aussi de vérifier la loi d'Avogadro-Ampère. Prenons volumes égaux de deux gaz, à la même température et sous la même pression. Nous aurons en appelant $p.p'$; $v.v'$, les pressions et les volumes, $m_1 n_1$ le nombre de molécules, $m_2 n_2$ la massse de ces molécules.

$$pv = \frac{2}{3} m_1 n_1 \frac{C_2}{2}$$

$$p_1 v_1 = \frac{2}{3} m n_2 \frac{C^2}{2}$$

Or, en se rapportant à ce qui a été dit précédemment, à même température les forces vives des molécules de deux gaz sont égales ; donc :

$$m_1 \frac{C_1^2}{2} = m_2 \frac{C_2^2}{2}$$

d'où :

$$n_1 = n_2.$$

Nous voilà donc arrivés, par une voie tout à fait indépendante, à établir rigoureusement la loi d'Avogadro-Ampère.

Vitesse des molécules. — Les expressions précédentes peuvent trouver d'autres applications ; soit l'égalité, précédemment établie :

$$pv = \frac{1}{3} mnC^2$$

resolvons-la, par rapport à C nous aurons :

$$C = \sqrt{\frac{3pv}{nm}} \qquad (1)$$

Or, dans cette expression, le produit $\frac{nm}{v}$ est la densité du gaz. On a

$$\frac{nm}{v} = d$$

$$\frac{v}{nm} = \frac{1}{d}$$

ce qui permet de mettre l'équation (1) sous la forme :

(2) $$C = \sqrt{\frac{3p}{d}}.$$

qui représente la vitesse moléculaire du gaz ; il est facile de voir que celle-ci varie en raison inverse de la racine carrée de la densité ; ce résultat théorique, déduit entièrement de la théorie cinétique, se trouve être conforme aux données expérimentales.

Ce moyen nous permet de déterminer la **vitesse** des **différentes molécules** dans l'espèce ; en effet, appliquons ces résultats au cas de l'oxygène, par exemple. Le poids moléculaire est de $32 = mn$; le volume v de la molécule est de 22.388 cm³, la pression p par centimètre carré est de 1.033 grammes, il faut l'exprimer en dynes, et par suite la multiplier par l'accélération de la pesanteur, soit 981, ce qui nous donne $p = 1.913.000$ dynes. Appliquons ces éléments à la formule (1) nous avons :

$$C(O) = \sqrt{\frac{3 \times 1.013000 \times 22.380}{32}} = 46.100.$$

C(O) étant exprimé à zéro degré et en centimètres, la vitesse moyenne d'une molécule d'oxygène dans l'espace est donc de 461 mètres par seconde. On tire également de l'équation précédente une formule générale permettant de déterminer la vitesse d'un gaz quelconque, connaissant sa densité par rapport à l'oxygène et la vitesse, C(O), de l'oxygène telle qu'elle vient d'être déterminée. Soit C_1 cette vitesse, on a :

$$C_1 = C(O)\sqrt{\frac{d(O)\ T}{d.\ 273}}$$

d est la densité du gaz, d(O) celle de l'oxygène.

La vitesse ainsi déterminée n'est évidemment pas une vitesse absolue ; par suite des chocs et des rencontres successives qui ont lieu dans le vase renfermant le gaz considéré, soit entre les parois, soit entre les molécules elles-mêmes, les molécules ne conservent pas toute la même vitesse et le calcul ne peut nous donner qu'une vitesse moyenne.

Ces considérations viennent expliquer les expériences de BERTHOLET relatives au **mélange des gaz**. On sait qu'en vertu de la loi dite de DALTON, *quand plusieurs gaz sont mélangés, s'ils n'exercent point d'action chimique l'un sur l'autre, la pression finale du mélange est égale à la somme des pressions que prendrait chacun des gaz s'il occupait seul le volume total* ; et l'expérience a montré que si l'on enferme deux gaz neutres dans deux récipients maintenus à la même température et réunis entre eux par un étroit conduit, il arrive un moment (au bout d'un temps plus ou moins long) ; où les deux récipients renferment des proportions identiques des deux gaz et, en un mot, où chaque gaz occupe le volume total comme s'il était seul. La théorie cinétique nous donne une explication du phénomène. En vertu de la vitesse propre dont sont animées les molécules des deux masses gazeuses, on comprend qu'elles arrivent facilement à se mélanger : c'est là l'essence du principe de la **diffusion des gaz** ; et il sera vrai, quelle que soit la densité des gaz ; la vitesse seule de la diffusion pouvant être influencée par celle-ci, comme nous l'avons vu. Cependant la vitesse de la diffusion se trouve être beaucoup moins grande que ne le voudrait la théorie cinétique. Cette anomalie peut être facilement expliquée ; en effet, dans les conditions ordinaires de température et de pression, les molécules gazeuses se trouvent être très rapprochées l'une de l'autre, et leurs rencontres réciproques sont très nombreuses — de telle sorte que, quoique leur vitesse relative soit très grande entre ces rencontres, les trajectoires rectilignes qu'elles peuvent parcourir sans se rencontrer se trouvent être très courtes. Les molécules accomplissent donc une succession de lignes brisées, composées de segments rectilignes très courts et dont le résultat final, le seul qui nous intéresse, est que malgré leur rapidité, les molécules s'éloignent peu en général de leur point de départ. Néanmoins la vitesse relative de diffusion des gaz, demeure inversement proportionnelle à la racine carrée de leur densité.

La théorie cinétique peut être appliquée à l'étude des phénomènes d'évaporation et de condensation. Dans un liquide les molécules ne sont pas libres, comme dans un gaz, quoiqu'elles soient, en général, identiques à ce qu'elles sont dans l'état gazeux, et animées de vitesse de même ordre. Nous savons que la matière, à l'état gazeux, en vertu de son peu de cohésion moléculaire, est apte à prendre la forme des vases qui la contiennent, et à les remplir complètement, adaptant son volume à celui du récipient qui lui est offert. Les liquides ne jouissent pas de la même propriété et conservent leur volume propre ;

mais les molécules sont encore assez libres pour pouvoir épouser la forme des récipients qu'on leur offre. Malgré leur cohésion, les molécules liquides sont en mouvement comme les molécules gazeuses, et il arrive même que la force vive des molécules avoisinant la surface libre du liquide, soit suffisante pour leur permettre de prendre l'état gazeux et d'échapper à l'attraction moléculaire du liquide, c'est-à-dire des autres molécules qui les environnent.

Si, une fois qu'elles ont quitté le liquide, ces molécules gazeuses peuvent se diffuser librement dans l'atmosphère, et si elles n'exercent pas une pression croissante à la surface du liquide, le phénomène continuera à se poursuivre, donnant ainsi naissance au phénomène d'évaporation, qui se poursuivra jusqu'au moment où il n'y aura plus de liquide.

Si le liquide est contenu dans un espace clos, les molécules qui échapperont à son action et prendront l'état gazeux, pourront bien aller jusqu'à la paroi ; mais, à ce moment, elles obéiront à la loi que nous avons vue, et reviendront sur elles-mêmes, s'approcheront de la surface libre du liquide et pourront même être reprises par celui-ci. Ce phénomène se produira pour toutes les molécules qui échapperont à la surface libre; en sorte qu'au bout d'un certain temps, il s'établira une compensation entre les molécules mises en liberté et celles que le liquide reprend ; on aura atteint un état d'équilibre qui représente la *tension de vapeur maxima* du liquide considéré, à la température de l'expérience.

Le nombre de molécules susceptibles de quitter le liquide, dépend évidemment de la température, car ne sont capables de s'échapper que les molécules ayant une force vive suffisante ; et l'énergie propre d'un liquide, comme celle d'un gaz, dépend directement de sa température. On comprend aussi très bien que l'évaporation puisse produire du froid, attendu que ce sont les molécules renfermant le plus d'énergie qui quittent le liquide ; la température de celui-ci diminuera donc graduellement.

Equations de Van der Waal. — Non seulement la théorie cinétique nous permet de vérifier les lois de l'état gazeux, telles que nous les connaissons, lois qui ne sont pas réellement vraies et que nous supposons applicables à des gaz idéals, dits parfaits; mais elle nous donne encore la raison de cette déviation ou de cet écart, que révèle l'expérience. Jusqu'ici, nous avons considéré les molécules gazeuses, comme des unités physiques dénuées de toute matérialité,

sans masse et sans volume ; mais, en réalité, si ces particules existent, nous ne pouvons faire abstraction de leur masse ni de leur volume, et il nous faut admettre que cette masse et ce volume, quoique très faibles, sont de nature finie. Dans les conditions ordinaires, à la pression de la température ordinaire, le volume occupé par ces molécules gazeuses est évidemment infiniment petit, si on le rapporte au volume du gaz lui-même, et n'a pas d'influence sur les lois de l'état gazeux ; mais, dès que la pression croît, que le volume du gaz tend vers une limite infiniment petite, pour une masse donnée de gaz, le volume des particules cesse de devenir négligeable vis-à-vis du volume total dont elles forment une fraction notable, et les lois de l'état gazeux cessent d'être applicables avec rigueur ; la pression croîtra plus rapidement que ne le voudrait la loi $pv = RT$.

Nous avons supposé, en effet, que la pression était le résultat d'un bombardement moléculaire, et de ce fait, directement proportionnelle aux chocs des molécules gazeuses sur les parois du récipient qui renferme le gaz ; ce faisant nous avons négligé complètement le volume de nos particules ; si l'on en tient compte, le chemin que parcourt le centre de gravité de la molécule, en allant normalement d'une paroi à la paroi opposée, n'est pas égal à la distance des deux parois, comme nous l'avons admis ; mais, à cette distance, diminuée de deux fois la distance entre ce centre et la paroi, au moment du choc. Supposons, par exemple, que nous ayons une molécule oscillant entre deux parois planes, parallèles, et supposons que la distance entre ces deux parois soit 100 fois plus grande que le diamètre propre de la molécule.

Il est évident que dans ces conditions, le nombre de chocs de la molécule contre les parois sera plus grand que si elle était un simple point matériel, attendu qu'elle n'a plus à parcourir qu'un chemin de 99 unités. Rapprochons les parois de telle sorte qu'elles ne soient plus qu'à 10 diamètres l'une de l'autre ; le rapport des chocs sera plus grand encore et dans le rapport de 10 à 9, ou de 100 à 90. Donc, rien qu'en rapprochant les parois de 90, c'est-à-dire en augmentant théoriquement la pression de 9/10, nous l'avons augmentée en pratique, de $\frac{9}{10} \times \frac{99}{90}$, c'est-à-dire qu'elle est devenue 11 fois ce qu'elle aurait dû être, d'après la loi de Boyle-Mariotte. Nous voyons donc que pour des volumes décroissants, la pression augmentera plus rapidement que ne l'indique la loi de Boyle-Mariotte. Si nous représentons par b l'espace occupé par les molécules, la loi peut être corrigée en y introdui-

sant ce nouveau facteur, et en remplaçant le volume théorique faux V par une expression nouvelle $(v - b)$, représentant l'espace réel, compris entre les molécules; et l'expression synthétique :

$$pv = \mathrm{RT}$$

se trouve transformée en une expression plus exacte :

$$p\,(v - b) = \mathrm{RT}.$$

Le terme correctif b que nous venons d'introduire est une constante qui dépend du gaz considéré.

A côté du volume vrai des molécules gazeuses, il est aussi une autre condition dont nous n'avons tenu aucun compte, c'est l'attraction réciproque des molécules, attraction d'autant plus considérable que la matière étant plus comprimée, ces molécules sont plus voisines les unes des autres. Van der Waal, a voulu tenir compte de cette influence, et il admet, que l'attraction est proportionnelle au carré de la densité du gaz, ou inversement proportionnelle au carré du volume. L'attraction moléculaire agirait donc comme un accroissement de pression, et la correction doit se faire en ajoutant cette action à la pression vraie. Si d représente le coefficient d'attraction, pour l'unité de volume de gaz, la correction additive, pour un volume v quelconque sera $\frac{a}{v^2}$; et l'expression :

$$p\,(v - b) = \mathrm{RT}$$

de la loi de Boyle-Mariotte devient :

$$\left(p + \frac{a}{\gamma^2}\right)(v - b) = \mathrm{RT}.$$

Cette dernière expression s'adapte non seulement aux anciens gaz permanents, mais aussi aux gaz beaucoup plus compressibles, et l'accord entre les valeurs calculées et celles trouvées expérimentalement est toujours très satisfaisant.

Si dans cette équation on fait $\mathrm{T} = 0$, on a :

$$v_0 - b = 0.$$

ou :

$$v_0 = b.$$

Or nous verrons, dans un instant, que $b = \frac{\varphi}{3}$, φ représentant le volume à l'état critique; donc, en posant $v_0 = \varphi$ on a :

$$b = \frac{1}{3} v_0.$$

Cette valeur est ce qu'on appelle le volume au zéro absolu, c'est-à-dire le volume le plus petit qu'une substance puisse occuper. Cette donnée n'est qu'approximative et l'expression obtenue d'autre part, par une méthode plus exacte conduit à

$$b = \frac{1}{4} v_0.$$

Il convient de remarquer que c'est à cette température que, d'après nos conceptions mécaniques, les distances des molécules sont réduites au minimum, et que le volume de l'ensemble est le plus voisin de la somme de volumes de ses parties constituantes.

Mais ce volume comprend deux parties; c'est ce qu'il importe de savoir; d'abord un *volume moléculaire vrai*, puis un *espace intermoléculaire*, ce que nous avons appelé le *co-volume*. C'est là une notion évidemment abstraite, car il ne nous est pas permis de mesurer cet espace intermoléculaire; mais nous le voyons cadrer parfaitement, en toutes circonstances, avec les faits et on admet son existence comme vraie.

Détermination des poids moléculaires vrais. — On doit à Daniel Berthelot une méthode permettant de déterminer la masse vraie des molécules, et basée sur la théorie cinétique des gaz. Il admet que la loi d'Avogadro n'est strictement vraie que pour les gaz parfaits; et que, pour ceux-là seulement, les poids moléculaires sont proportionnels aux densités, au lieu d'être approximativement proportionnels, comme on le constate en pratique. Seulement, il n'existe pas de gaz réellement parfaits; mais nous savons que les gaz que nous connaissons deviennent parfaits et suivent avec rigueur la loi de Mariotte, pour de faibles pressions. On comprend que si on compare, dès lors, les densités des gaz, prises dans ces conditions, celles-ci seront directement proportionnelles à leur poids moléculaire. Cette condition n'est pas pratiquement réalisable, expérimentalement, mais on peut y arriver par une voie détournée en utilisant l'équation de Van der Waal. Celle-ci nous permet, en effet, de calculer la densité limite d'un

gaz quelconque, connaissant ses constantes à la pression ordinaire. Ainsi, dans les conditions ordinaires, l'acide carbonique a une densité de 1.38324, par rapport à l'oxygène ce qui correspond à un poids moléculaire de 44.264 par rapport à celui de l'oxygène = 32.000.

Si on applique l'équation de VAN DER WAAL, en prenant les constantes suivantes :

	a	*b*
Oxygène	0,001588	0,000828
Anhydride carbonique.	0,009131	0,002427

on trouve, comme l'a fait DANIEL BERTHELOT, que, pour une dilution infinie, le poids moléculaire vrai de l'acide carbonique est de :

$$1.3750 \times 32 = 42.000.$$

Ce procédé peut être appliqué à la détermination des poids atomiques vrais, et a toujours donné des nombres en accord parfait avec ceux fournis par les autres méthodes : c'est ainsi qu'on a trouvé pour l'hydrogène 1.0074.

Applications aux changements d'Etat. — L'équation de VAN DER WAAL, appliquée aux changements d'état de l'état gazeux, fournit d'intéressants résultats; il est utile, pour cela, de la mettre sous la forme suivante :

$$V^3 - \left(b + \frac{RT}{p}\right) V^2 + \frac{a}{p} v - \frac{ab}{p} = 0 -$$

Cette équation du troisième degré, donne généralement, trois solutions pour une valeur finie de p. Appliquée au cas où a et b demeurent constants et où T varie, cette équation conduit aux courbes isothermiques de la figure 3.

On voit, à la seule inspection de celle-ci, que les isothermes peuvent être coupées une fois, deux fois, et souvent trois fois, par des lignes de pression constante. Ces points d'intersection sont solution de l'équation. Quand l'isotherme n'est coupée qu'une fois, c'est le point de contact qui est la vraie solution de l'équation ; les deux autres solutions sont imaginaires.

L'équation peut donc avoir, soit trois racines réelles, soit une seule racine réelle et deux racines imaginaires. Cela signifie que si l'équation de VAN DER WAAL est exacte, un même corps peut se présenter,

dans certaines conditions de température et de pression, avec trois volumes caractéristiques ou un seul.

Ici se pose un point d'interrogation : lorsque t et p sont tels que le corps puisse prendre indifféremment l'état gazeux ou l'état liquide, nous sommes bien en présence de deux volumes caractéristiques correspondant à chacun de ces deux états ; mais on peut se demander quelle est la nature du troisième volume que comporte l'équation ?

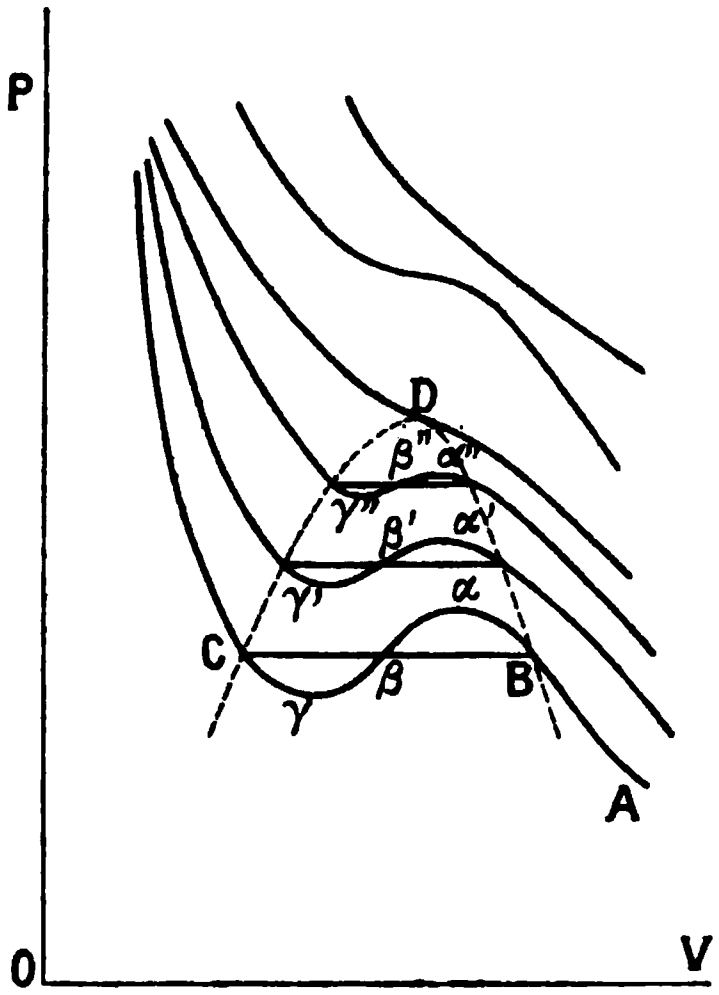


Fig. 3.

Les isothermes indiquent que pour une courbe au-dessous du point critique, il existe deux branches, B. A. et P. C. dont l'une représente l'état gazeux et l'autre l'état liquide. L'équation conduit, en outre, à réunir ces deux branches de courbe par une ligne sinusoïdale $C\gamma\beta\alpha B$ dont l'interprétation doit être la suivante : la partie $C\gamma$ de la courbe, montre qu'un lidquie peut se dilater sans changer d'état au delà du volume correspondant à la pression de sa vapeur pour une température donnée ; la partie $B\alpha$ montre que l'on peut comprimer une vapeur au delà de son point de liquéfaction sans amener fatalement celle-ci à l'état liquide ; quant à l'état représenté par la branche sinusoïdale $\alpha\beta\gamma$, il s'applique à un état excessivement instable et irréalisable en pratique. L'état $C\gamma$ est obtenu avec les liquides surchauffés, et l'état $B\alpha$ est réalisé dans certaines expériences de liquéfaction. Le point β, où l'isotherme de Van der Waal coupe la ligne B. C. représente la troisième racine de l'équation, c'est-à-dire le troisième volume ; il correspond à une pression p et se trouve également distant de A et de B, de telle sorte que si on construit une série d'isothermes à des températures de plus en plus élevées, les trois points, tout en restant distincts, vont en se rapprochant constamment, et finissent par se confondre au sommet de la courbe B. C., en ce que nous avons appelé le point critique qui devient un *point triple* ; ceci a lieu lorsque les trois racines de l'équation sont égales. Il existe, à ce moment certaines relations entre ces racines et les coefficients de la variable. Mettons l'équation de Van der Waal :

$$V^2 - \left(b + \frac{RT}{p}\right) V^2 + \frac{a}{p} v - \frac{ab}{p} = 0.$$

sous la forme :

$$x^3 - Ax^2 + Bx - C = 0.$$

soit ξ la racine triple de l'équation, elle satisfait aux conditions suivantes :

$$3\xi = A\,;\ 3\xi^2 = B\,;\ \xi^3 = C.$$

supposons un instant que nous nous trouvons dans les conditions normales ; où :

$$p_0 = 1, \qquad = 1\ To = 273,$$

l'équation :

$$\left(p + \frac{a}{\gamma^2}\right)(v - b) = RT$$

prendra la forme :

$$(1 + a)\ (1 + b) = 273\ R.$$

d'où nous pouvons tirer une valeur de R :

$$R = \frac{(1 + a)\ (1 + b)}{273}$$

posons $\frac{1}{273} = \beta$. nous pouvons écrire :

$$R = \beta\ (1 + a)\ (1 + b).$$

si l'on porte cette valeur de R dans l'équation de VAN DER WAAL, elle prend la forme :

$$V^3 - \left(b + \frac{\beta T\ (1 + a)\ (1 + b)}{p}\right) V^2 + \frac{a}{p} v - \frac{ab}{p} = 0$$

soit maintenant θ, π et α, la température, la pression et le volume correspondant à l'état critique, ce que nous avons appelé, ailleurs, les constantes critiques d'un gaz.

$$v = \varphi\ ;\ t \equiv \theta.;\ p = \pi$$

nous obtenons :

$$3\varphi = A = b + \frac{\beta\theta\ (1 + a)\ 1 + b)}{\pi}$$

$$3\varphi^2 = B = \frac{a}{\pi}$$

$$\varphi^3 = \frac{ab}{\pi}$$

d'où l'on tire les caractéristiques de l'état critique

le volume critique

$$\varphi = 3b$$

la pression critique

$$\pi = \frac{a}{27b^2}$$

la température critique

$$\theta = \frac{\gamma a}{27\,3.\beta\ (1+a)\ (1+b)}$$

Nous exprimons ainsi les constantes critiques d'un gaz, en fonction des constantes que nous avons fait intervenir pour corriger la loi des gaz idéals ; nous pouvons donner les valeurs numériques de ces constantes, en considérant les valeurs critiques :

$$b = \frac{\varphi}{3}$$

$$a = 3\pi\varphi^2.$$

Vérification. — Appliquons la formule de VAN DER WAAL à l'éthylène, et calculons le produit pv sous différentes pressions, et comparons les chiffres ainsi obtenus à ceux donnés par l'expérience :

Dans le cas de l'éthylène on a pour :

$$\theta = +\,9^{\circ}.3$$

$$\pi = 58 \text{ atmosphères}$$

et en appliquant les formules données plus haut :

$$a = 0{,}0101$$

$$b = 0{,}0029$$

On trouve :

Pression en atmosphères	$p.v.$ calculés	$p.v.$ trouvés
31,58	895	916
45,80	782	781
72,86	387	410

84,16	392	399
94,53	413	413
120,47	456	451
133,26	520	520
176,11	640	643
233,58	805	807
282,21	940	941
329,14	1.067	1.067
398,71	1.254	1.248

Si, dans l'équation de VAN DER WAAL, on exprime $p.\ v.\ \theta$, en fonctions de valeurs critiques correspondant et si, en même temps, on exprime ces valeurs en fonctions de $\pi.\ \varphi.\ \theta$, on arrive en posant :

$$\varepsilon = \frac{p}{\pi}\ ;\ n = \frac{v}{\varphi}\ ;\ m = \frac{T}{\theta}$$

à l'équation suivante :

$$\left(\varepsilon + \frac{3}{n^2}\right)(3n - 1) = 7m.$$

Dans cette équation il ne reste plus que des termes généraux applicables à tous les états gazeux de la matière et même à l'état liquide ; elle correspond aussi à une isotherme qu'on appelle l'*isotherme réduite* et l'on désigne sous le nom de *températures correspondantes*, *pressions correspondantes*, *volumes correspondants*, des états correspondants, des températures, des pressions et des volumes, également éloignés des points critiques, et pour lesquels les coéfficients, ε, n, m, seront les mêmes.

La matière considérée sous ses états correspondants jouit des propriétés suivantes :

A des températures correspondantes, les tensions de vapeurs saturées sont des tensions ou pressions correspondantes ; les volumes spécifiques sont des volumes correspondants ; les coefficients de dilatation et de compressibilité des corps considérés sous des états correspondants, sont en raison inverse de leur température critique respective.

La connaissance des états correspondants nous donne un moyen rationnel de comparer entre eux les corps de la chimie ; il est, en effet, absolument irrationnel de comparer entre eux les corps, à une même température arbitraire de l'échelle centigrade, à zéro degré par exemble et sous la pression de 760 mm. de mercure, comme on le fait géné-

ralement ; car ce sont là des états physiques absolument sans aucune relation intime avec les propriétés de la matière elle-même, et ils n'ont d'autre raison d'être, que leur commodité pratique. Malgré ses avantages évidents, la formule de Van der Waal, présente encore en chimie quelques difficultés sous sa forme primitive ; car la mesure des constantes qu'elle renferme est délicate et ne peut être effectuée que dans des cas limités ; aussi a-t-on cherché à établir de nouvelles relations entre ces constantes et les autres grandeurs physico-chimiques. M. Guye, en particulier, en arrive à remplacer le covolume b, par la réfraction moléculaire. Il pose ·

$$b = \mathrm{FMR}$$

où F est facteur constant ; M, un poids moléculaire et R, une réfraction spécifique. Cette équation a reçu plusicurs vérifications dans le détail desquelles nous ne saurions entrer ici.

La théorie cinétique peut être également appliquée aux phénomènes de dissolution d'un gaz dans un liquide.

Considérons une solution gazeuse ; les molécules gazeuses qui viennent heurter la surface du liquide peuvent y être retenues par l'attraction moléculaire des molécules du solvant ; mais, au bout d'un certain temps, quand ce solvant aura ainsi dissout dans un certain nombre de molécules gazeuses, celles-ci, en vertu de leur mouvement et de leur énergie propre, viendront s'échapper à la surface libre du liquide et ceci se produira avec d'autant plus d'intensité qu'il y aura davantage de gaz dissous dans le solvant, et l'on conçoit très bien qu'il vienne un moment où il y ait équilibre, c'est-à-dire égalité, entre les molécules retenues par l'attraction moléculaire, et celles qui s'échappent, en vertu de leur force vive : à ce moment, le liquide solvant est saturé. Comme le nombre de molécules gazeuses frappant la surface est proportionnel à la pression, en vertu de l'hypothèse, le nombre de molécules échappant à l'attraction moléculaire du solvant et par suite le nombre de molécules dissoutes, sont aussi proportionnels à la pression. C'est la loi d'Henri. La loi de Dalton est aussi une conséquence de ce qui précède ; car, dans un mélange gazeux, le nombre de molécules frappant la surface est évidemment proportionnel à la pression partielle du gaz considéré, et absolument indépendant des autres gaz en présence. Il y a donc une analogie très considérable entre le phénomène de dissolution d'un gaz dans un solvant liquide, et les phénomènes d'évaporation et de condensation.

L'analogie se poursuit dans le cas de la solution d'un corps solide dans un solvant liquide.

Mettons en contact, en effet, un corps solide avec un solvant liquide. Les particules du corps solide, entrant en contact avec les molécules du solvant s'y dissolvent ; mais il arrive que ces particules dissoutes, en se transportant dans le solvant, se retrouvent en contact, à un moment donné, avec le corps solide, et se trouvent retenues par lui.

On peut, en un mot, admettre qu'il se produit un double échange, comme dans le cas d'un gaz et d'un solvant liquide ; le résultat de ce double échange est l'obtention d'un état d'équilibre ; et l'on dit à ce moment que la solution est saturée. On conçoit très bien que si l'on plonge un corps cristallisé dans une solution sursaturée de sel identique, le double échange se produise à l'avantage du corps cristallisé, et au détriment de la solution qui s'appauvrit ; l'inverse aura lieu pour une solution non saturée.

On a proposé de définir la propriété d'entrer en solution d'un corps, dans un solvant donné, par l'expression *tension de dissolution*, qui équivaut à la pression du corps considéré, dans la solution. C'est la pression osmotique, que nous verrons ultérieurement en détail.

Application à l'état solide. — La théorie cinétique a servi de base à une tentative du même ordre, connue sous le nom de *labilité chimique*, et qui cherche à expliquer par une sorte de liberté des atomes constituant les molécules chimiques, l'énergie chimique de certains corps Cette théorie a surtout été développée par Oscar Lœw, et notamment dans son ouvrage : *L'origine chimique de l'énergie de la matière vivante*, fait en collaboration avec M. Pozzi-Escot ; ce dernier a repris cette théorie dans un travail récent : *Nature des diastases*. et il a cherché à en faire la base d'une théorie nouvelle expliquant l'énergie des diastases considérées comme substances chimiques. Ce sont là des tentatives intéressantes, qui méritent de retenir l'attention.

Il faut reconnaître, et nous le faisons sans peine, que malgré leur caractère séduisant, ces théories n'ont pas jusqu'ici reçu l'appui des vérifications expérimentales ou théoriques, et restent encore un peu douteuses ; il semble, cependant, parfaitement logique de chercher à appliquer à l'état solide, dans certaines conditions, des lois déjà vraies pour un état très condensé de la matière.

CHAPITRE IV

CHALEURS SPÉCIFIQUES

Il y a bien longtemps qu'on a constaté qu'il ne faut pas fournir la même quantité de chaleur aux différents corps, pour élever leur température d'une même quantité.

Tyndall l'a montré expérimentalement de façon bien simple : sur un gâteau de cire de 12 mm. d'épaisseur, il disposait en même temps, des balles de différents métaux : fer, plomb, bismuth, étain, cuivre... qu'il venait de chauffer à 180° dans un même bain d'huile. Ces balles fondaient la cire et s'y enfonçaient, mais avec des vitesses différentes. Le fer traversait la cire de part en part, et tombait; le cuivre suivait; le plomb et le bismuth, s'enfonçaient à peine.

On a donné le nom de *chaleur spécifique*, au rapport existant entre la quantité de chaleur fournie et l'élévation de température; plus exactement, on appelle *chaleur spécifique d'un corps, la quantité de chaleur nécessaire, pour élever la température de l'unité de masse de ce corps, d'un degré.*

Cette définition suppose que la chaleur spécifique demeure constante dans toute l'étendue de l'échelle thermométrique, ce qui n'a lieu que rarement.

La relation qui lie la quantité de chaleur fournie q, à la variation de température t, qui est produite, est remarquablement simple dans le cas des corps qui possèdent une chaleur spécifique c ; en désignant par P le poids du corps, on a, d'une façon générale ;

$$q = Pct.$$

La détermination des chaleurs spécifiques repose sur l'emploi des calorimètres, appareils particuliers que nous étudierons, et qui permettent de déterminer avec exactitude la quantité de chaleur contenue dans un corps ou dégagée par une réaction chimique. On détermine d'abord les chaleurs spécifiques moyennes entre des températures

déterminées ; c'est ce qu'on appelle chaleur spécifique moyenne entre t^0 et t'^0, en faisant tendre vers zéro la différence $t - t'$ on obtient la chaleur spécifique vraie à t^0.

Chaleur spécifique des éléments à l'état solide : loi de Dulong et Petit. — Dulong et Petit, en 1818, trouvèrent en étudiant les chaleurs spécifiques des éléments à l'état solide, une loi d'une remarquable simplicité ; ils l'ont énoncée de la façon suivante qu'on lui conserve encore aujourd'hui : *Les atomes de tous les corps simples ont la même capacité calorifique.*

Il faut remarquer qu'à cette époque, les poids atomiques n'étaient pas encore connus avec la certitude que l'on a aujourd'hui ; néanmoins Dulong et Petit purent constater, après avoir mesuré par la méthode du refroidissement la chaleur spécifique de treize corps simples à l'état solide, que le produit de la chaleur spécifique par le poids atomique de l'élément correspondant, tel qu'il était connu à ce moment, est un nombre sensiblement constant pour toutes les espèces envisagées.

L'importance de cette loi est considérable et elle a rendu de grands services dans la détermination des poids atomiques. Son application doit, toutefois, être limitée aux éléments solides, et elle ne peut s'appliquer qu'aux températures suffisamment éloignées du point de fusion. Dans ces conditions, en prenant pour unité de chaleur spécifique celle de l'eau liquide, entre 0 et 100°, et pour unité de poids atomique celui de l'oxygène = 16 ; la chaleur atomique des éléments demeure comprise entre 5 et 7. En appelant chaleur atomique le produit de la chaleur spécifique C par le poids atomique A, on a :

$$AC = 6{,}45 \text{ en moyenne.}$$

On voit, d'après cette loi, que la chaleur spécifique des éléments est en raison inverse de leur poids atomique, et que le produit de l'un par l'autre a une valeur constante. Ce fait est d'autant plus remarquable que les facteurs du produit $A \times C$. varient l'un de 0,20559 à 0,03084 et l'autre de 7 à 239. Il est évident qu'on ne peut nier, ici, l'intervention d'une relation naturelle.

La loi de Dulong et Petit a eu, au début, un très grand succès ; et elle s'est montrée un guide très utile pour la détermination des poids moléculaires et atomiques, à l'époque où l'on mettait encore en doute le principe de la loi d'Avogadro.

Il faut se souvenir que comme toute loi naturelle, elle ne semble

applicable qu'entre certaines limites ; qu'elle n'est vraie que pour les solides et sous certaines conditions ; en un mot, elle semble avoir la même précision que la loi d'Avogadro, et généralement les poids atomiques déduits de l'une et l'autre loi se correspondent. La loi de Dulong, complète la loi d'Avogadro.

Nous avons résumé dans la table suivante un grand nombre de déterminations faites sur la réalité de cette loi : ce tableau va nous permettre d'intéressantes déductions :

Eléments	A.	C.	A. C.
Lithium	7	0,94	6,6
Baryum	9	0,41	3,7
Bore	11	0,25	2,8
Carbone	12	0,14	1,7
Sodium	23	0,29	6,7
Magnésium	24	0,245	5,9
Aluminium	27	0,20	5,4
Silice	28	0,16	4,5
Phosphore	31	0,19	5,9
Soufre	32	0,18	5,7
Potassium	39	0,166	6,5
Calcium	40	0,170	6,8
Scandium	44	0,153	6,7
Chrome	52	0,121	6,3
Manganèse	55	0,122	6,7
Fer	56	0,112	6,3
Cobalt	59	0,107	6,3
Nickel	59	0,108	6,4
Cuivre	63	0,093	5,9
Zinc	65	0,093	6,1
Gallium	70	0,079	5,5
Arsenic	75	0,082	6,2
Sélénium	79	0,080	6,3
Brome	80	0,084	6,7
Zirconium	91	0,066	6
Molybdène	96	0,072	6,9
Ruthénium	102	0,061	6,2
Rhodium	103	0,058	6,0
Palladium	106	0,059	6,3
Argent	108	0,056	6,0

Cadmium	112	0,054	6,0
Indium	114	0,057	6,5
Etain	118	0,054	6,5
Antimoine.	120	0,052	6,2
Tellure	127	0,047	6,0
Iode	127	0,054	6,8
Lanthane	128	0.045	6,2
Cérium	140	0,045	6,3
Tungstène.	184	0,033	6,1
Osmium.	191	0,031	6,2
Iridium	193	0.032	6,3
Palladium.	195	0,032	6,3
Or	197	0,032	6,3
Mercure	200	0,0325	6,4
Thallium	204	0,033	6,8
Plomb.	207	0,031	6,4
Bismuth.	209	0,030	6,3
Thorium.	232	0,0276	6,4
Uranium	239	0,0276	6,6

On voit que malgré des différences énormes entre les poids atomiques et les chaleurs spécifiques, on obtient sensiblement toujours les mêmes nombres ; on relève cependant quelques exceptions, dues surtout aux éléments de faible poids atomique ; aussi a-t-on proposé de modifier la loi de DULONG et PETIT, et de l'énoncer sous la forme suivante : *Si on laisse de côté une partie des éléments dont le poids atomique est plus petit que celui du soufre, on trouve pour les autres, que la chaleur atomique à l'état solide, est un nombre sensiblement constant et voisin de 6. 4.*

Parmi les éléments dont la chaleur atomique s'éloigne du chiffre habituel, nous trouvons en examinant le tableau qui précède : le carbone, le beryllium, le bore, la silice, etc., c'est-à-dire des éléments de faible poids atomique. Il semble que, dans ce cas, l'écart ne soit qu'apparent et dépende de la température ; et quoique cette variation soit généralement très faible, il est des cas où elle atteint un chiffre élevé, On peut alors se demander, dans ce cas, à quelle température doit être prise cette chaleur spécifique, pour qu'elle soit comparable à celle des autres éléments ?

Jusqu'ici cette question n'a pas reçu de solution satisfaisante ; mais il semble démontré qu'à mesure que la température croît, la chaleur

spécifique tend vers une valeur limite qui serait celle où l'on obtiendrait un produit Pc constant = 6, 4.

Ce cas a été étudié en ce qui touche au carbone et au silicium, par WEBER ; et par NILSON et PETTERSON, pour le beryllium. Voici un résumé de leurs déterminations :

Diamant			Graphite		
température.	C.	AC.	température.	C.	AC.
— 50	0,0635	0,76	— 50	0,1138	1,37
+ 10	0,1128	1,35	+ 10	0,1604	1,93
85	0,1765	2,12	61	0,1990	2,39
206	0,2733	3,28	202	0,2968	3,56
607	0,4408	5,3	642	0,4454	5,35
806	0,4489	5,4	812	0,4539	5,45
985	0,4589	5,5	978	0,4670	5,50
Beryllium (glucinium)			Silicium		
23	0,397	3,62	— 40	0,136	3,81
73	0,448	4,08	+ 57	0,183	5,13
157	0,519	4,73	129	0,196	5,50
257	0,582	5,29	232	0,203	5,63

Ces différentes déterminations semblent montrer qu'il y a une limite supérieure de température à laquelle ne doit pas être prise la chaleur spécifique ; en pratique, la loi n'est rigoureusement applicable qu'aux éléments lourds.

CLAUSIUS et HIRN qui ont étudié ces variations, en ont donné l'explication suivante : « Supposons que le corps envisagé se modifie physiquement en passant d'une température t à une température t' ; que, par exemple, ses propriétés varient, qu'il devienne plus facile à laminer, à étirer, etc ; il s'en suit une absorption parasitaire de chaleur ; or, la LOI DE DULONG ET PETIT ne s'applique qu'à la chaleur spécifique vraie. Or, il n'est pas possible de déterminer exactement ces quantités de chaleur utilisée, d'une part, pour élever la température du corps, et, d'autre part, dépensée en travail externe ou interne, et comme la loi de DULONG ne s'applique qu'à la première, il s'ensuivra toujours une incertitude sur la détermination du résultat final.

En s'appuyant sur ces considérations empruntées à l'étude de la thermodynamique, on démontre que la LOI DE DULONG ET PETIT devient rigoureusement exacte, lorsqu'on l'applique aux chaleurs spécifiques absolues ; en d'autres termes, pour élever de 1 degré, un atome élémentaire quelconque, il faut augmenter d'une même quantité son

énergie sensible comme chaleur, quel que soit le poids de l'atome ; ou démontre en outre, que la chaleur spécifique absolue est indépendante de l'état physique des corps, et ne varie pas avec l'état d'agrégation de ceux-ci.

Cette loi a été l'objet de nombreuses recherches, et on a essayé de l'appliquer aux corps composés ; sous cette dernière forme elle prend le nom de LOI DE NEUMANN, DE WŒSTYN, DE HERMANN KOPP, et peut être énoncée : *La chaleur moléculaire d'une substance est égale à la somme des chaleurs atomiques des atomes réunis dans la molécule*. C'est ce qu'on appelle une *propriété additive*.

Ce principe est aussi général et il a permis de déduire théoriquement certaines chaleurs spécifiques à l'état solide, de corps n'existant pas normalement sous cet état.

Soit, par exemple, à connaître la chaleur spécifique du brome solide, à la température ordinaire, température à laquelle ce corps n'existe pas. On prend un composé bromé quelconque, le bromure de plomb ; on détermine expérimentalement la chaleur moléculaire. Elle est formée, suivant la loi, de la chaleur moléculaire du plomb + 2 fois la chaleur moléculaire du brome, d'où l'on déduit celle du brome :

P*b*. B*r*^{2} chaleur moléculaire expérimentale, 19,98 ;

P*b*. B*r*^{2} chaleur calculée $6{,}5 + 2 + 6{,}74 = 19{,}98$;

B*r* = 6,74.

Cette dernière loi des chaleurs moléculaires, peut être énoncée sous la forme exacte suivante : *la chaleur spécifique absolue d'une molécule composée, est égale à la somme des chaleurs spécifiques absolues des atomes qui la constituent*. On a donc :

$$PC = npc + n'p'c' + n''p''c'' + \ldots$$

P étant le poids de la molécule, *c* la chaleur spécifique absolue du corps ; *p*, *p'*, *p''* les poids des atomes constituants ; *c*, *c'*, *c''*, les chaleurs spécifiques absolues des éléments correspondants ; *n*, *n'*. *n''*, le nombre de chaque espèce d'atomes qui entrent dans une molécule.

La loi telle qu'elle a été énoncée par M. WŒSTYN, ne donne de bons résultats, qu'à la condition qu'on donne à certains corps de faibles poids atomique, des chaleurs atomiques différentes, arbitraires, à fixer une fois pour toutes, empiriquement. Ces chaleurs atomiques arbitraires sont les suivantes :

H	2,3	C	1,0
O	4,0	Si	4
Fl	5	P	5,4
N	5,5	S	5,4
Gl ou B	2,7		

Pour les autres éléments on admet 6,4, et c'est à l'aide de ces données qu'on peut calculer certaines chaleurs spécifiques ; les chiffres obtenus sont naturellement arbitraires et tout théoriques.

Chaleur spécifique des éléments à l'état liquide. — Dans cette étude, on n'a rien trouvé de simple encore ; et la signification théorique de la chaleur spécifique des liquides demeure assez complexe On sait seulement que, d'une part, la chaleur fournie sert à augmenter l'énergie cinétique propre des molécules ; et que, d'autre part, elle sert à produire un travail intra-moléculaire, et peut, en outre, provoquer des modifications dans l'état respectif de position des atomes vis-à-vis les uns des autres. On ne sait pas, jusqu'à présent, relier entre elles, les valeurs de ces différents travaux, et on en est réduit à en déduire des conséquences empiriques.

Il paraît néanmoins ici encore, que l'état de comparabilité des résultats obtenus est très fortement influencé par les variations de température.

R. Schiff, qui a particulièrement étudié la question, a trouvé une intéressante remarque : tous les éthers, sels et acides de la série grasse, jouissent de la même chaleur spécifique, quel que soit leur poids moléculaire, pourvu que ces chaleurs spécifiques soient mesurées à la même température.

Chaleur spécifique des éléments pris sous l'état gazeux. — Les gaz se conduisent, quant à leur chaleur spécifique, de toute autre façon que les solides ou les liquides.

Si on comprime un gaz on l'échauffe, sans cependant lui fournir de chaleur. Si on le détend on le refroidit, sans cependant lui emprunter autrement de la chaleur.

Nous avons vu quelle a été jusqu'ici la définition de la chaleur spécifique des solides et des liquides ; pour les gaz cette chaleur spécifique ne peut se définir de la même façon, car elle dépend des conditions physiques où se trouve placée la masse gazeuse considérée. Elle est, en particulier, fonction de son volume et varie avec celui-ci sinon comme celui-ci. On définit deux chaleurs spécifiques des gaz ; l'une à volume constant, et l'autre à pression constante.

Cette distinction est très importante et ne saurait être négligée: On sait que si l'on chauffe une masse donnée d'un gaz, elle exige une quantité de chaleur déterminée, pour une certaine élévation de température, et le rapport de ces deux quantités rapporté à l'unité de masse

du gaz, constitue la chaleur spécifique de ce gaz. Plus généralement, cette chaleur spécifique est donnée par l'expression :

$$C = \frac{1}{m}\frac{dq}{dt}$$

où dt représente la variation et dq la quantité de chaleur fournie, m étant la masse du gaz. Si l'on comprime un gaz, il s'échauffe $\frac{dq}{dt}$ s'annule et avec lui la chaleur spécifique, car la chaleur fournie est nulle ; si on détend le gaz dq reste fini, dt s'annule, et la chaleur spécifique devient infinie. On voit donc l'importance des conditions de comparabilité dont il vient d'être question plus haut.

Le rapport existant entre ces deux données est du reste facile à établir : soit une masse gazeuse de 1 gr., et élevons sa température de 0° à 1° centigrade, tout en maintenant le volume constant. La chaleur qu'il nous faudra mettre en action porte le nom de *chaleur spécifique pour volume constant* ; opérons de même, mais en laissant non plus le volume, mais la pression constante ; le gaz doit se créer de la place ; il augmente de volume suivant la loi de Gay-Lussac, et la chaleur nécessitée est ici la *chaleur spécifique à pression constante*. Cette chaleur spécifique est supérieure à celle à volume constant, et cela se comprend immédiatement, car le gaz en augmentant de volume, doit se créer de la place, exercer un travail, une force contre l'atmosphère qui l'environne, et il y a dépense de chaleur utilisée pour ce travail extérieur. Pour connaître cette dépense de chaleur, il suffit de mesurer le travail effectué ; celui-ci est égal au produit de la pression par la variation de volume Pour faciliter ce calcul, considérons une molécule gazeuse ; son volume est connu, il est de 22 litres 4 à 0° et sous 760 mm. de mercure.

La loi de Gay-Lussac nous dit que pour une variation de 1° il y a une variation de volume de 1/273 ; elle est ici positive ; elle est donc de :

$$\frac{22400}{273} = 82 \text{ cm}3.$$

Le travail effectué sera donc de 82×1.033, soit d'environ 84.800 grammes-centimètres ; la calorie valant 42.400 grammes-centimètres, le travail effectué correspond à 2 cal. ou $\frac{84.800}{42.400} = 2$ cal.

Avec le mode de formuler que nous avons adopté, le travail extérieur pour 1° sera :

$$\frac{dAPV}{dT} = \frac{d_2T}{dT} = 2.$$

Nous savons donc maintenant qu'il nous faut dépenser 2 calories de plus pour échauffer une molécule gazeuse à pression constante, que sous volume constant.

Cette chaleur qu'il faut apporter à une molécule gazeuse pour élever sa température de 1° est ce que l'on appelle sa chaleur moléculaire. La chaleur moléculaire d'un gaz à pression constante, vaut donc deux calories de plus que celle du même gaz à volume constant.

On appelle C la chaleur spécifique à pression constante C*p* et C la chaleur spécifique à volume constant C*v*, On a :

$$C - c = 2 \text{ cal.}$$

La chaleur C*v* qui sert exclusivement à l'élévation de température produit deux modifications cinétiques : elle accroît la vitesse de la molécule ou, plus exactement, celle de son centre de gravité et, de plus, elle augmente les vibrations intramoléculaires, c'est-à-dire qu'elle accélère le mouvement des atomes, et augmente leur distance dans la même molécule.

C'est grâce à ces considérations qu'on est parvenu à établir une méthode de calcul exacte de ces chaleurs spécifiques ; en effet, la théorie cinétique donne :

$$PV = \frac{1}{3} NMC^2,$$

où N représente le nombre de molécules contenues dans le volume V exprimé en mètres cubes, et où C est leur vitesse ; la force vive d'une molécule est alors :

$$\frac{1}{2} NMC^2 = \frac{3}{2} PV.$$

On peut considérer MN comme exprimant la masse de la kilogramme-molécule, dont le travail est de :

$$\frac{3}{2} APV = 3T \text{ calories},$$

à zéro degré il est de :

$$3T = 3 + 273 = 819 \text{ calories}.$$

La chaleur spécifique à volume constant est donc :

$$Cv = \frac{d3T}{dT} = 3,$$

et à pression constante :

$$Cp = Cv + 2 = 5.$$

Nous avons réuni dans le tableau suivant les chaleurs moléculaires des gaz les plus ordinaires.

Noms	Formule	Cp	Cv	$\frac{C}{c}$
Argon	Az			1,66
Hélium.	He			1,66
Mercure	Hg			1,66
Hydrogène.	H^2	6,82	4,82	1,41
Azote.	N^2	6,83	4,83	1,41
Oxygène	O^2	6,96	4,96	1,40
Chlore	Cl^2	8,58	6,58	1,30
Brome	Br^2	8,88	6,88	1,29
Oxyde nitrique.	NO	6,95	4,95	1,40
Oxyde nitreux	N^2O	6,94	4,94	1,25
Oxyde de carbone	CO	6,86	4,86	1,41
Anhydride carbonique. . .	CO^2	9,55	7,55	1,28
Anhydride sulfureux. . . .	SO^2	9,88	7,88	1,25
Acide chlorhydrique. . . .	HCl	6,68	4,68	1,43
Hydrogène sulfuré.	H^{35}	8,27	7,17	1,31
Ammoniaque	NH^3	8,64	6,64	1,30
Méthane	CH^4	9,49	7,49	1,27

Nous venons de voir que par le calcul on détermine $Cv = 3$ et $Cp = 5$, le rapport $Cp = 1,66$. Ces nombres ont été vérifiés pour la vapeur de mercure, et l'on admet que cette vapeur étant monoatomique, ces chiffres caractérisent un gaz monoatomique. On comprend qu'avec des gaz polyatomiques ces nombres s'augmentent des calories nécessaires à l'accélération du mouvement des atomes, et à leur éloignement réciproque.

On a dès lors :

$$Cv = 3 + a$$

et

$$Cp = 5\ ta.$$

Ce qui indique que pour les gaz composés on doit trouver des valeurs supérieures pour Cv et Cp, par suite un rapport $\frac{Cp}{Cv}$ plus faible. Ceci a permis de classer les gaz en divers groupes suivant la valeur du rapport $\frac{Cp}{Cv}$.

Premier groupe :

$$\text{Gaz monoatomiques } \frac{C}{c} = 1{,}66.$$

Argon, hélium, mercure.

Deuxième groupe :

$$\text{Gaz diatomiques } \frac{C}{c} = 1{,}41.$$

Azote, oxygène, hydrogène.

Troisième groupe :

$$\text{Gaz halogènes } \frac{C}{c} = 1{,}30.$$

Chlore, brome, iode.

Quatrième groupe :

$$\text{Gaz tétratomiques } \frac{C}{c} = 1{,}175.$$

Phosphore, arsenic.

Il semble d'après cela qu'il existe une certaine relation de proportionnalité entre l'atomicité de la molécule gazeuse et sa chaleur spécifique.

La détermination des chaleurs spécifiques à volume constant est délicate et présente de grandes difficultés, par suite de la faible valeur de cette chaleur spécifique et de la haute valeur de celle des parois du récipient qui renferme la masse gazeuse.

Au contraire, la détermination de la chaleur spécifique à pression constante Lp, est relativement très aisée. Les chaleurs spécifiques à volume constant données dans les tables, sont obtenues en retranchant 2 calories de celles à pression constante. On les détermine expérimentalement par un moyen détourné qui permet de mesurer le rapport des deux chaleurs, soit Cp.

C'est la méthode de KUNDT ; elle repose sur la mesure des longueurs

d'onde du son dans le gaz considéré. On a montré, en effet, que la vitesse du son, dans un gaz, n'est pas donnée par la formule :

$$v = \sqrt{\frac{p}{d}}$$

mais par la formule :

$$V = \sqrt{K \frac{p}{d}}$$

où il entre un terme correctif K qui a été précisément démontré égal au rapport $\frac{Cp}{cv}$

$$K = \frac{Cp}{cv}$$

Les valeurs trouvées de cette façon sont en général un peu inférieures à celles qui figurent dans le tableau.

Les données qui précèdent conduisent à d'intéressantes conclusions se rapportant à la théorie cinétique des gaz. Considérons un gaz monoatomique, et échauffons-le à pression constante. On trouve que sa chaleur moléculaire est égale à 5 ; opérons de même à volume constant, on trouve 3. Le rapport $\frac{C}{c}$ est de 1,68.

Dans le cas de ce gaz monoatomique la chaleur qui lui a été fournie a augmenté simplement son énergie cinétique 1/2, MV^2, le gaz étant ce que nous avons appelé à sphère unique.

Considérons au contraire un gaz diatomique. Si la théorie cinétique est vraie, il est évident que la dépense de chaleur sera plus élevée puisqu'il y a un travail atomique intramoléculaire à réaliser pendant l'échauffement de ce gaz ; la chaleur moléculaire à volume constant sera plus élevée soit, par exemple $3 + m$; il en sera de même de la chaleur à pression constante qui deviendra $5 + m$. Le rapport $\frac{5 + m}{3 + m}$ sera inférieur ou rapport $\frac{5}{3}$ que nous avons obtenu dans le cas du gaz monoatomique. Le gaz étant plus complexe, une partie de la chaleur fournie est absorbée sous forme parasitaire et n'a d'autre effet que d'augmenter les vibrations intramoléculaires. L'expérience — nous l'avons vu dans le tableau donné plus haut — confirme entièrement ces déductions théoriques.

D'après ce qui précède, chaque fois que nous aurons un gaz monoatomique nous serons en droit de supposer que le rapport de ses cha-

leurs spécifiques $\frac{C}{c}$ est égal à 1,66, car chez un gaz monoatomique il ne peut y avoir de chaleur parasitaire. Au contraire, avec un gaz renfermant plusieurs molécules, nous admettons qu'une partie de la chaleur fournie, est dépensée comme chaleur parasitaire, et le rapport des chaleurs spécifiques $\frac{C}{c}$ sera inférieur à 1,66.

D'où un moyen pour déterminer l'atomicité d'un gaz.

Jusqu'à ces dernières années, le seul gaz connu auquel sa densité de vapeur permettait de donner une constitution monoatomique, élémentaire, était la vapeur de mercure.

Kundt et Warcburg, en déterminant la vitesse du son dans la vapeur de mercure ont trouvé que le rapport de ses chaleurs spécifiques, déduit du rapport K, était de 1,66, ce qui est venu confirmer la donnée théorique déduite de la théorie cinétique.

Les nouveaux gaz de l'atmosphère découverts dans ces dernières années se comportent, à ce point de vue, absolument comme la vapeur de mercure. Le rapport de leurs chaleurs spécifiques est de 1,66 ce qui conduit à les considérer comme étant des gaz monoatomiques. La portée théorique et l'utilité pratique de ces données se trouvent donc mises en évidence immédiatement.

C'est ainsi qu'on a pu démontrer de cette façon que l'argon, et ses acolytes, néon, crypton, etc.; sont des gaz réellement nouveaux et ne représentent pas, comme certains l'avaient cru, de l'azote condensé.

S'il en était ainsi, en effet, le rapport des chaleurs spécifiques, correspondant à la formule la plus simple, N^3 serait de 1,40, ce qui n'est pas. On est donc entièrement en droit de considérer ces gaz, et en particulier l'argon, comme des gaz monoatomiques.

CHAPITRE V

CLASSIFICATION DES ÉLÉMENTS

I. — La loi périodique de Mendeléeff

On classe les éléments, au point de vue pédagogique, suivant la fonction que jouent leurs combinaisons oxygénées, en métalloïdes et en métaux. Cette classification n'a aucune valeur scientifique ; car il est matériellement impossible d'assigner une délimitation tranchée à ces deux groupes de corps, et il existe, du premier terme des métalloïdes aux métaux proprement dits, une gradation insensible qui fait qu'à la limite, il n'est plus de distinction possible.

Métalloïdes et métaux peuvent être eux-mêmes groupés en plusieurs séries, à propriétés plus ou moins voisines. Ce qui caractérise le plus nettement les métalloïdes, c'est le caractère nettement acide de leurs combinaisons oxygénées ; tandis que les métaux donnent généralement tous des oxydes basiques. Nous ne nous arrêterons pas sur cette distinction, qu'on retrouve, du reste, avec force détails dans tous les ouvrages de chimie élémentaire. Cependant, nous devons dire quelques mots de la classification par valences atomiques, dont l'étude a conduit Schutzemberger à des considérations théoriques sur le fractionnement des valences, et qui méritent une brève mention.

On sait que c'est de la valence atomique, ou capacité de combinaison d'un atome vis-à-vis d'un autre atome, que dépend la forme typique des combinaisons. Dumas, dans son essai de classification, s'est surtout attaché à tenir le plus grand compte de cette valence, et en particulier, de la combinaison des métalloïdes avec l'hydrogène, bien qu'à l'époque de Dumas, la notion de valence n'eût pas été formulée avec la généralité et sous la forme que nous lui connaissons aujourd'hui.

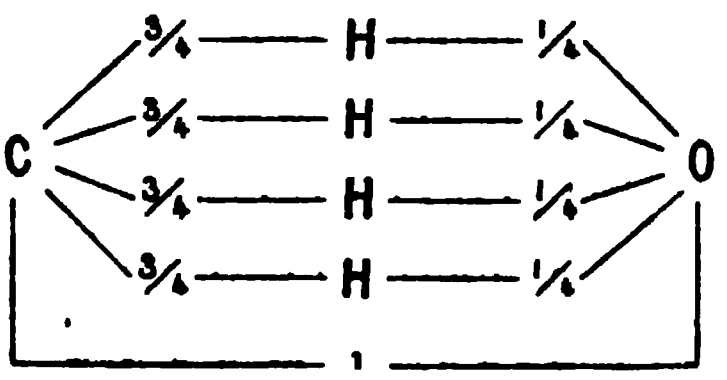
La notion de valence nous permet de grouper les composés en séries, suivant un certain nombre de types analogues aux suivants :

$$MCl\,;\ MCl^2\,;\ MCl^3\,;\ MCl^4\,;\ MCl^5\,;\ MCl^6\,;$$

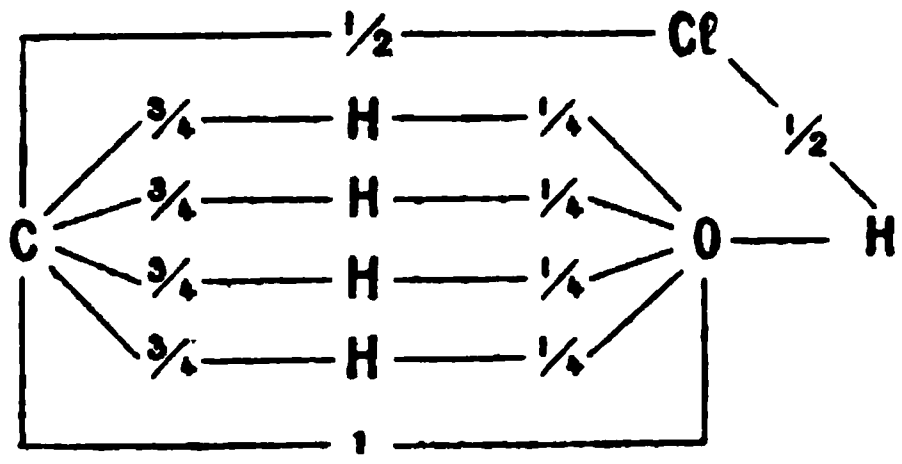
le métal correspondant étant monovalent, bivalent, trivalent, tétravalent, pentavalent, sexvalent.

On obtient, de la sorte, des groupes d'éléments ayant même valence ; mais il suffit de tenter un pareil essai pour voir qu'on rapproche de cette façon des éléments doués de propriétés chimiques très différentes, et qu'on ne rappelle ainsi qu'une propriété des éléments : leur capacité de saturation. Mais on sait que la valence ne présente pas, pour tous les éléments, même mise sous cette forme, un caractère absolu ; et l'on connaît de nombreux corps chez lesquels la valence varie suivant les circonstances de la combinaison. SCHUTZEMBERGER a essayé de montrer que cette valence n'était pas ce qu'on croit, indivisible, mais que dans un édifice moléculaire, les valences qu'il renferme se fractionnent suivant certaines lois numériques. Il y aurait là une idée un peu voisine, très voisine même, de celle qui nous a conduit à la notion de labilité que nous avons exposée ailleurs, dans un volume traitant de l'**Energie chimique primaire de la matière vivante**.

Envisageons l'alcool méthylique. SCHUTZEMBERGER lui donne la formule :



Considérons maintenant, dans cette même molécule, la substitution d'un Cl à un OH, par l'action de l'acide chlorhydrique. « On nous concèdera bien, dit-il, que l'état d'équilibre interne d'une molécule, doit être troublé, même avant toute réaction effective, lorsque cette molécule est mise en présence d'une autre molécule capable d'exercer sur elle une action chimique, et que cet effet est réciproque. Sous l'influence de l'acide chlorhydrique, il se produirait un nouveau groupement du système $CH^4O + ClH$ formant un terme unique de passage, tel que



qui se résoudrait ensuite, finalement, sous l'influence de la chaleur, en un nouveau système $CH^3Cl + H^2O$, formé d'eau et de chlorure de méthyle, par suite d'un nouveau groupement et d'un nouveau passage de fractionnement des unités chimiques, qui se saturent réciproquement.

Shutzemberger ajoute que, dans son esprit, l'état intérieur d'une molécule ne se modifie pas seulement sous l'influence des agents chimiques que l'on peut mettre en contact avec elle, mais, en général, sous l'influence de toutes modifications dans les conditions physiques et chimiques où elle est placée. C'est ainsi qu'il admet que l'état de saturation réciproque des valences, des unités chimiques, se modifie progressivement dans une molécule, à mesure que l'on élève la température jusqu'à la limite où la molécule se partage en molécules plus simples. Il y a là une tentative intéressante, Shutzemberger y voit le moyen de conserver aux éléments une valence atomique principale, pouvant servir dans une classification. Shutzemberger, malheureusement est mort trop tôt, et je doute que son idée du partage fractionnaire des valences ait jamais de nombreux partisans. De telles classifications n'ont aucune valeur théorique (et leur emploi est tout au plus à recommander dans un but pédagogique) car elles réunissent sans raison les corps aux propriétés les plus disparates; aussi en resterons nous là, et aborderons nous tout de suite les classifications dites continues.

La première de ces classifications est due à Béguyer de Chancourtois ; elle date de 1863. Ce savant avait imaginé une classification continue, consistant à disposer dans une hélice, qu'il nommait vis tellurique, les corps simples, par ordre croissant de poids atomiques.

Ce système tout nouveau, passa inaperçu malgré son originalité ; mais son principe de l'ordre croissant des poids atomiques a été développé d'abord, comme nous le rappelions au début, par un savant anglais, Newlands ; celui-ci ne considère pas seulement les corps sim-

ples rapprochés par leur analogie, mais il les range d'après la grandeur de leur poids atomique, et trouve qu'à des intervalles sensiblement égaux, se trouvent, dans cette rangée, des éléments analogues. Ainsi, en comptant à partir d'un terme quelconque, on trouve en général, au huitième rang, l'élément qui présente les plus grandes analogies avec celui qui a servi de point de départ.

Newlands a donné à cette relation le nom de *loi des Octaves*. Cette idée fructueuse s'est trouvée reproduite dans la table que M. Mendéléeff publia six ans plus tard, en 1869, et qui eut un prodigieux succès. Cette table est une classification à double entrée, dans laquelle on admet que les propriétés générales des éléments, et notamment leur atomicité,sont des fonctions périodiques de leurs poids atomiques. Si donc, on range tous les corps simples d'après la grandeur de leurs poids atomiques, les propriétés des corps changeront de terme en terme, mais de façon qu'après un certain nombre de termes on retrouve la même propriété, ou des propriétés analogues.

Cette idée que Lothar Meyer avait développée sous une forme un peu plus complexe, en faisant intervenir les volumes atomiques notamment, a exercé une grande influence sur la marche de la chimie générale. Elle s'inspire de l'idée directrice suivante :

S'il existe une relation entre les particules de la matière appelées atomes, cette relation est le mieux représentée par le poids atomique, et sera toujours plus ou moins cachée si l'on se borne à l'étude empirique des propriétés physiques et chimiques des corps eux-mêmes; car ceux-ci ne sont pas à l'état atomique, mais sont des condensations d'atomes, et nous ne tenons pas ce que représentent nos symboles atomiques.

C'est pour cela que lorsqu'on étudie une combinaison, les propriétés des atomes composants peuvent disparaître ; et il est peu probable qu'on arrive jamais, par cette voie, à établir une classification qui soit rationnelle. Au contraire, le poids atomique est une donnée abstraite, et il est possible que cet atome matériel, dégagé de toute idée d'état physique, fournisse des résultats intéressants. C'est ce que l'expérience semble vouloir confirmer comme nous allons le voir dans les pages suivantes. On peut voir ici une tentative d'un genre voisin de celle faite par le Dr Proust, et dont il a été déjà question.

La loi périodique des éléments. — Nous avons vu, dans le cours des chapitres qui précèdent, qu'il y a environ quatre vingts substances qui ont résisté à toutes les tentatives de dédoublement analyti-

que auxquelles on les a soumises, et que pour cette raison, et pour cette raison seulement, on convient de considérer, tout à fait empiriquement et jusqu'à plus ample informé, comme étant des corps simples, car il s'agit de savoir si, en réalité, ces éléments sont bien indécomposables. Il convient de se souvenir qu'il est impossible, à l'heure actuelle, de rien affirmer de certain à cet égard, ni dans un sens ni dans l'autre, mais la solution de ce problème n'a qu'une bien faible importance au point de vue purement pratique, et peut être laissée de côté ; car nous pouvons être certain que si les corps que nous considérons comme élémentaires ne le sont pas, en réalité, et sont des éléments composés, ils appartiennent tous au même type composé, et que l'élément simple qui les a engendrés reste encore à découvrir. HINRICHS a donné à cette matière primordiale de toute chose le nom de *pantogène*.

Remarquons immédiatement qu'une condensation de cette matière primordiale peut, tout en conduisant au même poids atomique, s'effectuer sur des bases distinctes et donner naissance à des éléments différents. Cette possibilité sera d'autant plus grande et se rencontrera d'autant plus fréquemment, que la condensation sera d'un degré plus élevé ; et c'est ce qui explique pourquoi les méthodes de classification que nous allons voir, et en particulier celle de Mendéléeff, perdent de leur rigueur à mesure que l'on s'élève dans les séries.

Principes de la classification de Lothar Meyer. — DULONG ET PETIT ont montré que le produit du poids atomique d'un corps solide par la chaleur spécifique correspondante, est un produit sensiblement constant pour tous les corps, et généralement très voisin de 6.4. LOTHAR MEYER a montré que ce fait peut être représenté par une courbe graphique. Pour construire celle-ci, on prend deux axes de coordonnées rectangulaires ; sur l'axe horizontal on note le poids atomique, et sur l'axe vertical les chaleurs spécifiques (fig. 4). Si le produit était rigoureusement égal à la valeur 6.4. la courbe aurait la forme de celle de la figure ; on peut voir que les valeurs pratiques, inscrites à droite et à gauche de la courbe, s'en éloignent fort peu. Il est donc indéniable qu'il existe une certaine proportionnalité entre la chaleur spécifique des divers corps élémentaires, et cette proportionnalité a bien un caractère spécifique, car elle ne se trouve jamais dans les nombreux composés que donnent les éléments, que nous qualifions de simples, en se combinant entre eux.

Il est donc bien évident, après ce seul fait, que quelle que soit la

nature propre de l'élément unique et primordial de toute chose matérielle, il se trouve former une classe à part, parmi les divers éléments de la nature.

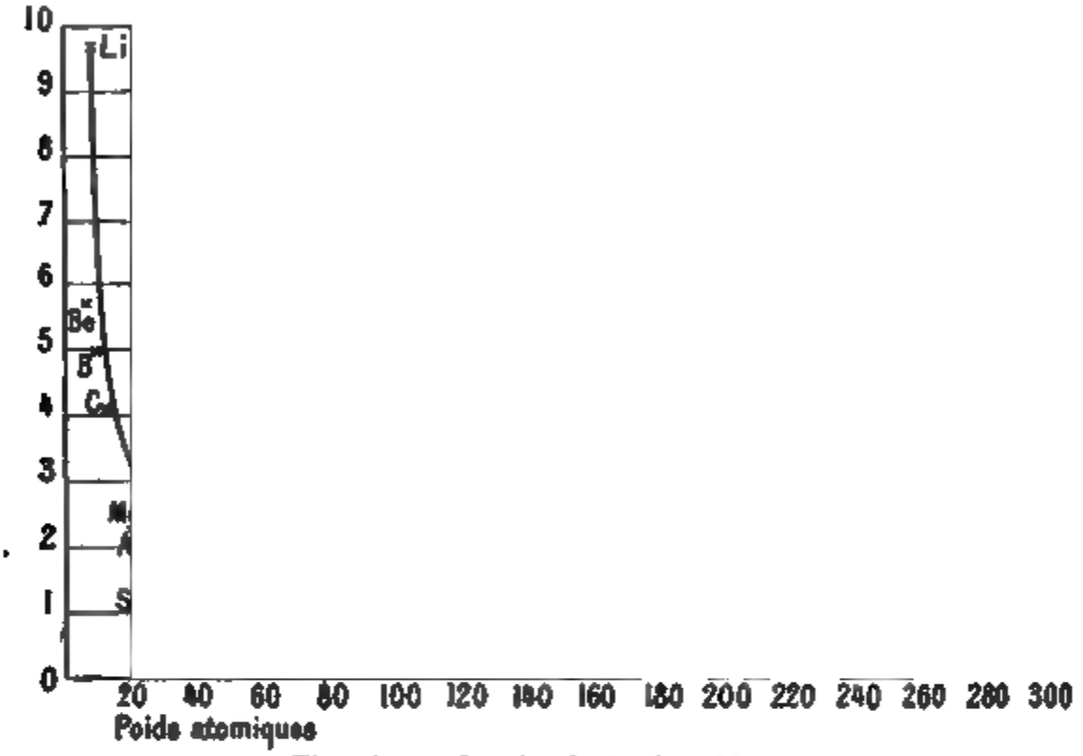


Fig. 4. — Courbe de Lothar Mayer.

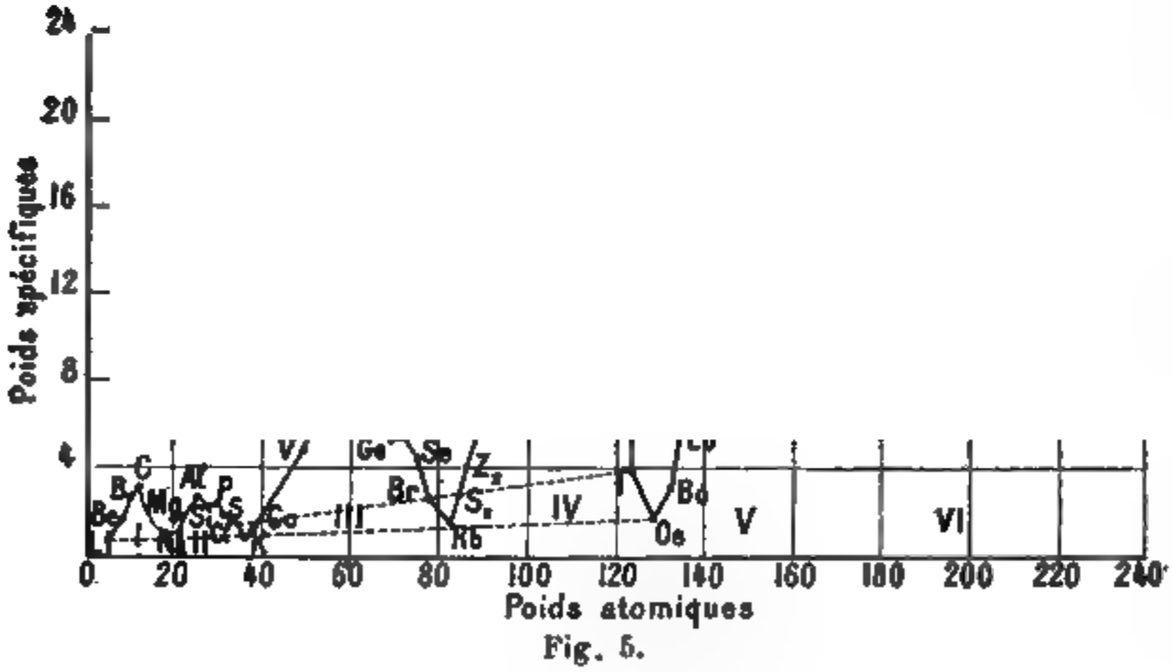


Fig. 5.

L'étude de quelques autres propriétés physiques conduit aux mêmes conclusions.

Considérons, par exemple, les densités à l'état solide, le poids spé-

cifique des éléments ; et. comme précédemment, traçons la courbe du phénomène en portant les poids spécifiques sur l'axe vertical, et les poids atomiques sur l'axe horizontal (fig. 5). Nous obtenons ainsi un certain nombre de points qui déterminent, non plus une courbe continue, mais une série de courbes brisées se reproduisant périodiquement avec des maxima et des minima, et ayant toutes la même allure générale. Si l'on considère l'ensemble d'un maximum et d'un minimum comme formant une courbe unique indépendante, on peut dire que la courbe est une courbe périodique, car elle se reproduit à intervalles périodiques. Chaque répétition de la courbe porte le nom de période, nous les avons désignées sur la figure par les lettres A.B.C. etc. Il est facile de voir que les éléments se placent sur lacourbe à condition de considérer leurs poids atomiques seuls. Si on prend le poids moléculaire de corps composés, les résultats ne suivent plus du tout une loi régulière comme celle-ci.

La nature périodique de la courbe met en évidence l'existence de nombreuses relations qui n'apparaissent pas sur la courbe des chaleurs spécifiques ; il y a certainement deux espèces distinctes de périodes sur la figure : les deux premières sont beaucoup plus petites que les autres. Les premières périodes sont dites *périodes courtes*, les autres sont les *longues périodes*. Il est facile de voir que les éléments qui occupent des positions semblables sur les différentes courbes, jouissent des mêmes propriétés générales.

C'est ainsi que le premier élément de chaque courbe périodique est un métal alcalin ; le second appartient à la série des alcalino-terreux, et le troisième élément est un hallogène.

De même, les points correspondants aux métaux alcalino-terreux, et ceux des métaux voisins tels que le glucinium et le magnésium, sont presque en ligne droite. Les hallogènes, le chlore, le brome et l'iode, peuvent également être mis en ligne droite ; de même encore le soufre, le sélénium, le tellure ; l'arsenic, l'antimoine, le bismuth, le zinc, le cadmium et le mercure.

Les métaux du groupe du platine (l'osmium, l'iridium, le platine, le ruthinium, le palladium, le rhodium) se trouvent au sommet des deux dernières périodes. Les métaux du groupe du fer, le fer, le nickel et le cobalt, occupent une position symétrique sur la première des grandes périodes. Il est facile de se rendre compte de ces divers rapprochements, en examinant la figure.

Il est facile de voir, d'autre part, que la densité dans une période courte, commence par s'élever avec le poids atomique, jusqu'au terme

du milieu, puis décroît progressivement jusqu'au dernier terme de la section.

Pour les grandes périodes, la densité croît du premier terme au septième, se maintient à peu près constante pendant trois ou quatre termes, puis décroît progressivement.

Comme dans le cas de chaleurs spécifiques, il est difficile de choisir convenablement les valeurs qu'il faut attribuer au poids spécifique, pour établir un tableau comparatif analogue à celui que nous venons de représenter. Le poids spécifique varie avec la température, et aussi avec l'état physique et chimique des substances envisagées.

Il serait, par exemple, parfaitement ridicule de comparer le poids spécifique d'un gaz, et celui d'un corps solide ou liquide ; il en résulte une pseudo-difficulté si l'on veut joindre à cette liste les corps qui sont gazeux dans les conditions ordinaires de température et de pression.

Il est vrai que toutes les substances gazeuses ont pu être liquéfiées, mais les poids spécifiques de ces corps liquides devant être pris à des températures relativement très basses, on ne sait s'il est permis de les comparer à ceux des éléments solides ; car le poids spécifique des éléments gazeux à l'état liquide supporte d'énormes variations dans de faibles limites de température.

C'est ainsi que, dans le cas de l'oxygène, on trouve à — 130° un poids spécifique égal à 0.76, à — 140° de 0.88, et à — 181°, point d'ébullition dans les conditions normales de pression, le poids spécifique de 1.12.

Des variations du même ordre se présentent avec les divers corps gazeux, de sorte que si l'on devait faire un choix entre les divers poids spécifiques de ces corps, on serait fort embarrassé. Il paraîtrait assez logique, cependant, de prendre le chiffre correspondant au point d'ébullition sous 760 m/m.

La même difficulté se rencontre avec les corps qui se présentent à l'état solide sous différentes modifications. Le carbone, pris à l'état de diamant, a un poids spécifique de 3.3, tandis que pris sous forme de graphyte, ce poids spécifique n'est plus que de 2.15. Des différences du même ordre se rencontrent avec le soufre et le phosphore.

Les métaux eux-mêmes, suivant leur mode de préparation, et suivant les traitements physiques qu'ils ont subis, tels que martelage, l'écrouissage, le passage à la filière, le recuit, etc. ; présentent des variations du même ordre ; le cobalt, pour citer un exemple, a un poids spécifique variant de 8.2 à 9 5. Dans le diagramme établi plus haut, on a adopté la valeur la plus élevée, comme étant la plus convenable.

Il y a une fonction dont on se sert fréquemment pour mettre en évidence les propriétés périodiques des divers éléments, c'est le volume atomique. Nous avons vu ailleurs, que le volume atomique d'un corps est égal au produit du poids atomique par le volume spécifique, ou, ce qui revient au même, au quotient du poids atomique, par le poids spécifique.

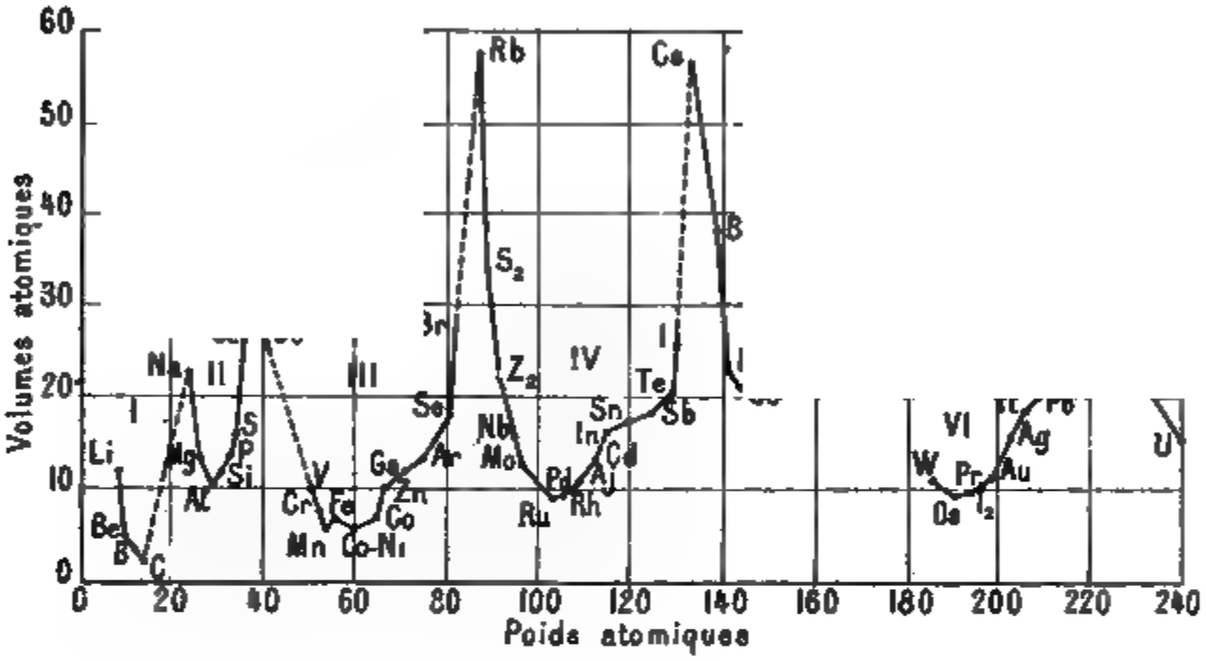


Fig. 6.

Les volumes atomiques portés en ordonnées, correspondant aux poids atomiques employés en abscisses, conduisent également à une courbe périodique, offrant des maxima et des minima, mais dont la forme est inverse de la précédente (fig. 6).

Dans chacune des sections indiquées en caractères romains, en partant de l'origine, on a un premier maximum, une branche de courbe descendante, un minimum aux branches ascendantes, et un deuxième maximum qui se raccorde avec le premier maximum de la section suivante.

La différence entre les périodes longues et courtes apparaît encore ici, et l'on retrouve les mêmes éléments en des places identiques.

D'une façon générale, on peut dire que les éléments qui occupent des positions symétriques sur la courbe, ont des propriétés voisines. C'est ainsi qu'en allant de gauche à droite, les éléments sur les parties ascendantes ont des propriétés acides, tandis que ceux situés sur les parties descendantes, ont des propriétés basiques. On voit, du reste

qu'il existe des éléments intermédiaires susceptibles de donner des oxydes acides et des oxydes basiques.

Le point de fusion, et le pouvoir magnétique sont également des propriétés périodiques.

C'est ainsi qu'en utilisant les mesures de VIOLLE, CARNALLEY, LETTERBERG, etc., il est possible d'établir, pour les points de fusion exprimés en températures absolues, une courbe, analogue aux précédentes. Il est facile de voir en construisant cette courbe que, dans la famille des métaux alcalins, les points de fusion s'abaissent progressivement. à mesure que le poids atomique s'élève ; qu'il en est de même pour les métaux alcalino-terreux, le magnésium , le zinc, le cadmium, le mercure.

II. — Classification périodique de D. Mendéléeff

Nous avons fait remarquer dans les préliminaires placés au début de ce chapitre, que D. MENDÉLÉEFF a groupé les éléments d'une façon périodique mais différente de celle suivic jusqu'ici, et peut-être plus heureuse aussi, en faisant appel à leur masse atomique seule.

Nous avons rappelé le nom des premiers savants qui se sont engagés dans cette voie, dans laquelle le savant russe D. MENDÉLÉEFF devait être le plus énergique et le plus heureux.

Il a dit lui-même dans un mémoire récent sur cette loi périodique, base de sa classification rationnelle des éléments, que la principale conception à l'aide de laquelle il a pu en aborder l'étude, consiste entre la distinction très nette que l'on doit établir entre les *atomes* et les *corps simples*. Un corps à l'état d'atome, possède quelque chose d'immuable, qui lui appartient en propre, qu'il soit sous forme de corps pur, ou qu'il soit contenu dans la multitude des combinaisons que nous réalisons chaque jour dans nos laboratoires.

Tout ce qui touche à la loi périodique de MENDÉLÉEFF doit être compris comme se rapportant exclusivement aux atomes, c'est-à-dire, par exemple, au carbone-atome, à l'hydrogène-atome, à l'oxygène-atome, tels qu'on peut se les représenter comme constituant les combinaisons multi-atomiques que nous connaissons, du sucre, du bois, de l'eau, du charbon, du gaz hydrogène, de l'ozone, etc. Mais non pas comme se rapportant à des corps simples moléculaires.

Un esprit non prévenu, pourrait objecter à tout ceci, que nos atomes n'ont été créés que par notre imagination, et ne sont, pour nous, la

représentation de la réalité, que parce que nous ne connaissons pas celle-ci : bref, que nos atomes ne sont que des abstractions. Mais il faut se souvenir que les abstractions, lorsqu'elles sont basées sur des éléments de vérité, correspondant aux faits réels, peuvent aussi bien servir à établir certaines lois, que les faits d'ordre purement matériels.

Si l'on considère plusieurs propriétés des éléments, telles que leur propriété à former des acides ou des bases, la chaleur qu'ils dégagent en formant des combinaisons homologues, on observe facilement une suite périodique dépendant uniquement de la grandeur du poids atomique.

Cette dépendance périodique ressort aisément de l'examen de la table suivante, dans laquelle nous avons rangé les principaux corps simples, en face des déterminations récentes de leur poids atomique. La base de cette table est le poids atomique de l'oxygène, pris égal à 16.

		Poids atomiques
Série 1		
Hydrogène.....	H	1.008
Série 2		
Lithium.....	Li	7.03
Glucinium.....	Bl	9.08
Bore	Bo	10.95
Carbone.....	C	12.01
Azote.....	N	14.04
Oxygène.....	O	16
Fluor.....	F	19.06
Série 3		
Sodium.....	Na	23.05
Magnésium.....	Mg	24.28
Aluminium.....	Al	27.11
Silicium	Si	28.40
Phosphore.....	P	31.02
Soufre..... ...	S	32.07
Chlore	Cl	35.45
Série 4		
Potassium	K	39.11
Calcium.....	Ca	40.07
Scandium	Sc	44.12
Titane.....	T	48.15
Vanadium.....	Va	51.38
Chrome.....	Cr	52.14
Manganèse.....	Mn	54.99
Fer.	Fe	56 02
Cobalt.	Co	58.93 } 1
Nickel.....	N	58.69 }
Série 5		
Cuivre.....	Cu	63.60
Zinc	Zn	65.41
Gallium.....	Ga	69.91
Germanium	Ge	72.48
Arsenic	As	75.01
Sélénium.....	Se	79.02
Brome	Br	97.59
Série 6		
Rubidium.....	Rb	85.43
Strontium.....	Sr	87.61
Ytrium....	Y	89 02
Zirconium.....	Zr	90.40
Niobium.....	Nb	93.73
Molybdène.....	Mo	95.99
Ruthénium.....	Ru	101.68
Rhodium.....	Rh	103.01
Palladium.....	Pd	106.36

Série 7			
Argent.....	Ag	107.92	
Cadmium.....	Cd	111.95	
Indium.....	In	113.55	
Etain	Su	119.05	
Antimoine.....	Sb	120.43	
Tellure.....	Tc	127.49	2
Iode	T	126.85	
Partie de la 8e série			
Cœsium.....	Cs	132.89	
Baryum.....	Ba	137.43	
Lanthane.....	La	138.64	
Cérium	Ce	140.20	
Partie de la 10 série			
Itterbium.....	Yb	173.19	
Tantale.....	Ta	182.84	
Tungstène.....	Tu	184.83	
Osmium.....	Os	190.99	
Iridium	Ir	193.12	
Platine.....	Pt	194.89	
Partie de la série 11			
Or	Au	197.23	
Mercure	Hg	200	
Thallium.....	Te	204.15	
Plomb.....	Pb	206.92	
Bismuth.....	Bi	208.11	
Partie de la série 12			
Thorium	Th	232.63	
Uranium	Ur	239.59	

Un premier examen sommaire suffit à nous convaincre immédiatement que cette classification (1) par ordre croissant de poids atomique renferme des éléments de périodicité ; chacune des séries esquissées renferme une répétition périodique d'éléments à propriétés voisines.

On peut surtout s'en rendre compte en examinant une période entière, constituée par une série paire et par la série impaire suivante Ainsi, la deuxième série commence par le lithium, métal alcalin, et conjointement avec la troisième série forme une période finissant par le chlore, métalloïde hallogène manifestement acide. De même la période suivante, qui comprend la quatrième et cinquième série, débute par le potassium, métal alcalin, et se termine par le brome, élément hallogène. Il est facile de voir que la période qui commence à la huitième série par le cœsium est incomplète, et qu'il en est de même des périodes suivantes, dont on ne connaît que quelques éléments intermédiaires.

Examinons, maintenant, une période complète en détail ; il est facile de voir qu'elle comprend d'abord deux séries ; dans chacune de ces séries, la faculté de fixer l'oxygène croît du premier terme au dernier ; dans chaque série on a en outre en général, la succession suivante de combinaisons oxygénées :

$$R^2O . R^2O^2 . R^2O^3 . R^2O^4 . R^2O^5 . R^2O^6 . R^2O^7.$$

(1) Ce tableau est extrait d'un travail récent de M. P. Mendéléeff publié de 1899 à 1901 par la *Revue générale de chimie pure et appliquée*. Nous renvoyons le lecteur désireux de plus amples détails à l'ouvrage de Mendéléeff intitulé : *Principes de chimie.*

Ainsi, par exemple, dans la période qui comprend les séries 4 et 5, on a :

$$K^2O\ Ca^2O^2\ Sc^2O^3\ T^2O^4\ V^2O^5\ Cr^2O^6\ Mn^2O^7$$
$$Cu^2O\ Zn^2O^2\ Ga^2O^3\ Ge^2O^4\ As^2O^5\ Se^2O^6\ Br^2O^7.$$

Chaque période complète comprend en tout dix-sept éléments, composés de deux séries de sept éléments chacune, séparées par un groupe intermédiaire de trois éléments; enfin, les corps, rangés en séries verticales par périodes, forment, suivant les lignes horizontales, des groupes à propriétés analogues, ou très voisines, les groupes de tête renfermant les bases et les groupes de queue les acides.

On obtient de la sorte le tableau suivant, qui résume la loi périodique elle-même. Nous y avons disposé les éléments en périodes verticales et en groupes horizontaux :

		Périodes					
Groupes		1	2	3	4	5	6
—		—	—	—	—	—	—
I		L	K	Rb	Co	—	—
II		Gl	Ca	Sr	Ba	—	—
III		B	Sc	Y	La	Yb	—
IV		C	Tt	Zr	Ce	—	Th
V		N	V	Nb	Di	Ta	—
VI		O	Cr	Mo	—	W	U
VII		F	Mn	—	—	—	—
VIII		—	Fe	Ru	—	Os	—
		—	Co	Rh	—	Pr	—
		—	Ni	Pd	—	Pt	—
I		Na	Cu	Ag	—	Au	—
II		Mg	Zn	Cd	—	Hg	—
III		Al	Ga	In	—	Tl	—
IV		Si	Ge	Sn	—	Pb	—
V		P	As	Sb	—	Bi	—
VI		S	Se	Te	—	—	—
VII		Cl	Br	I	—	—	—

MENDÉLÉEFF a donné le nom d'*éléments typiques* aux éléments dont le poids atomique est compris entre l'hydrogène, qui ne figure pas dans le tableau, et le sodium ; d'après lui, ils renferment en eux, comme en des types, et sous la forme la plus nette, non seulement les particularités qui leur sont personnelles, mais aussi tous les aspects et propriétés des autres corps.

Il est facile de voir que dans chaque groupe, c'est-à-dire en des endroits quelconques de la période, se trouvent réunis les éléments dont les analogies les plus proches ont été établies depuis longtemps.

Le groupe VIII renferme des éléments à part, mais qui jouissent tous des mêmes propriétés générales ; il suffira de citer la formation des carbonyles avec l'oxyde de carbone et les cyanures doubles caractéristiques qu'ils donnent. De plus, il est facile de voir que ces éléments du groupe VIII jouissent de propriétés transitoires ; et qu'ils permettent de passer, sans saut brusque, du dernier terme des séries paires au premier terme des séries impaires. Remarquons encore que la classification, telle qu'elle est adoptée dans le tableau précédent, révèle et démontre les principaux rapports que présentent les éléments entre eux, ainsi que leurs analogies qualitatives mutuelles ; enfin, elle range les corps d'après leur faculté d'entrer en combinaison.

Les grandeurs physiques que nous avons envisagées dans le cas de la classification de Lothar Meyer, se retrouvent ici en variation périodique, progressive, de période en période, avec la valeur des poids atomiques.

Il suffit, pour s'en rendre compte, d'un seul exemple ; nous l'empruntons à la série VII.

Groupes	I	II	III	IV	V	VI	VII
	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I
Poids spécifiques. . .	10.5	8.6	7.4	7 2	6.7	6.4	4.9
Volumes spécifiques .	10.3	13.0	14.0	16.0	18.0	20.0	26.0

En poursuivant, il serait facile de voir qu'on retrouverait les sauts brusques traduits par les maxima et les minima de la courbe graphique vue précédemment. Cette périodicité se retrouve dans la majorité des propriétés générales des corps, et l'on peut résumer dans l'énoncé suivant, la totalité des relations auxquelles on aboutit en examinant différentes particularités des corps : *Les propriétés physiques et chimiques des combinaisons, sont fonction périodique de la grandeur du poids atomique des éléments.*

« Il est impossible de ne pas faire attention au fait que l'augmentation de poids atomique implique l'augmentation de masse. Or, dans les cas ordinaires, toute augmentation de masse donne toujours lieu à une variation consécutive dans un sens déterminé. Au contraire, dans le cas qui nous occupe, la variation ne se produit que jusqu'à une

certaine limite (par exemple, jusqu'au passage d'une période à une autre, ou, dans une même période, jusqu'à ce qu'on atteigne le groupe VIII), après quoi il s'accomplit une variation inverse, c'est-à-dire que la variation précédente se répète, à la façon des dents d'une scie, de sorte que l'on observe des points supérieurs et des points inférieurs.

« Cette particularité de la question attache à la loi périodique un intérêt général tout particulier et tout nouveau.

« Dès lors, on peut admettre que cette loi peut servir à se rendre compte de la nature des éléments chimiques et que, jusqu'à présent, elle constitue l'hypothèse la plus rigoureuse qui permette de comprendre le mécanisme des transformations chimiques ». (MENDÉLÉEFF).

Justification de la loi périodique de Mendéléeff. — On aperçoit dans le tableau de MENDÉLÉEFF, tel que nous l'avons publié page 60, qu'il existe entre certains éléments des intervalles anormaux correspondant à des places vides qui, selon toute vraisemblance, devraient être occupées par un élément encore inconnu.

MENDÉLÉEFF, dès le début, signala à l'attention du public scientifique ces vides anormaux, et eut l'audace de prédire qu'un jour ou l'autre les cases vides de son tableau se trouveraient remplies par des éléments dont, à l'avance, il osait prévoir et la nature et les principales propriétés. Cette prédiction reçut, peu de temps après, une confirmation éclatante par la découverte d'éléments nouveaux.

C'est ainsi qu'en 1869, lorsque parut pour la première fois le tableau de MENDÉLÉEFF, on ne connaissait pas dans le groupe III, série 5, l'élément appelé aujourd'hui Gallium : la place était vacante ; de même on ne connaissait pas dans le groupe IV, série 5, l'élément appelé aujourd'hui Germanium, dont la place était également libre. Cependant MENDÉLÉEFF avait prédit leur place et avait décrit leurs principales propriétés, sous le nom d'éka-aluminium pour le Gallium, et d'éka-silicium pour le Germanium. Il avait annoncé que ces métaux auraient des poids atomiques compris entre 68 et 73 : le premier voisin de 68, et le second voisin de 72 ; il avait indiqué, d'autre part, que le premier donnerait un oxyde de la forme Ea^2O^3 (Ea = éka-aluminium), et le second un oxyde de la forme EsO^2 (Es = éka-silicium) ; le premier de ces oxydes étant analogue à l'oxyde d'aluminium et à l'oxyde d'indium entre lesquels il se trouve situé, et le second de ces oxydes ayant des propriétés intermédiaires entre SiO^2 et SnO^2, Ea^2O^3

et As^2O^5 entre lesquels il se trouvait placé. Ces résultats ont été confirmés expérimentalement.

Se basant sur les poids spécifiques des éléments voisins, MENDÉLÉEFF avait aussi calculé leur poids spécifique, 6.0 pour Ea et 5.5 pour Es. Ces chiffres ont été confirmés par les données expérimentales, que les chiffres théoriques et *a priori* de MENDÉLÉEFF ont même permis de corriger.

C'est de cette façon, qu'en 1871, MENDÉLÉEFF put indiquer les particularités de trois corps simples sans faire aucune expérience de laboratoire, et avant que les corps ne fussent découverts. Ce sont :

1° Le Gallium, Ga, découvert en France en 1875 par M. LECOQ DE BOISBAUDRAN, et extrait de la blende de Pierrefite ; ce métal est l'éka-aluminium ;

2° Le Scandium, Sa, découvert en Suède en 1879 par NILSON, et extrait des terres rares du groupe de la Cérite ; ce métal avait été décrit sous le nom d'éka-bore ;

3° Le Germanium, Ge, découvert en Allemagne en 1886 par C. WINCKLER, et extrait de l'argyrodite, minerai de Freiberg, en Saxe ; ce métal avait été décrit sous le nom de éka-silicium.

On voit quel rôle important peut être appelée à jouer cette loi de périodicité ; avant son établissement, à part l'expérimentation directe, il était impossible de prévoir à l'avance l'existence d'éléments quelconques encore inconnus, et, à plus forte raison, était-il défendu de prévoir, *a priori*, les propriétés de ces éléments simples encore inconnus, et celles de leurs combinaisons tout aussi hypothétiques. C'était le règne de l'empirisme le plus complet. La loi de MENDÉLÉEFF a changé la face des choses ; elle nous met entre les mains une arme d'investigation admirable : elle prévient et elle indique.

Il ne faudrait pas croire, toutefois, que l'on peut prédire avec autant de certitude que nous l'avons vu dans le cas de l'éka-aluminium, de l'éka-silicium et de l'éka-bore, les propriétés des éléments dont la place reste encore vide dans le tableau périodique. Il faut, pour cela, que les cases vides soient dans le voisinage immédiat d'éléments nettement connus.

C'est ainsi que l'on peut prévoir, dès aujourd'hui, que l'on découvrira un jour deux éléments hallogènes ayant un poids atomique voisin de 170 et de 215, et formant des sels analogues à ceux du chlore ; mais nous ne pouvons prévoir plus loin leurs propriétés. par suite de leur isolement dans la série qui leur correspond.

Application de la loi périodique à la détermination de la grandeur du poids atomique (1). — Les résultats analytiques sur la composition de combinaisons d'un élément donné Z, permettent simplement de déterminer l'équivalent de ce corps dans les différentes formes ou aux divers degrés de son oxydation ou de ses combinaisons en général, mais ne donnent aucune indication sur la grandeur de son poids atomique, c'est-à-dire du nombre exact d'équivalents qui entrent dans sa molécule.

Ceci est surtout évident lorsque Z possède, non pas un, mais plusieurs degrés d'oxydation, et qu'il fournit plusieurs genres de combinaisons avec O, Cl, etc.

Ainsi, 16 parties en poids d'oxygène se combinent à 56 parties en poids de fer pour donner un oxyde ferreux FeO, ou à 37.33 parties pour donner l'oxyde ferrique Fe^2O^3, ou à 18,67 parties pour donner l'anhydride de l'acide ferrique:

Or, 26 parties en poids d'oxygène se combinent à 2 parties en poids d'hydrogène pour donner de l'eau.

En rapportant à une partie d'hydrogène on trouve que, dans le premier cas, l'équivalent du fer est $56/2 = 28$; que, dans le deuxième cas, l'équivalent du fer est $37\ 33/2 = 18.67$, et enfin dans le troisième cas, il n'est que de $18.67/2$, soit 9.33.

Dès lors, combien l'atome de fer renferme-t-il d'équivalents de différents genres ?

La réponse à la question est fournie par l'isomorphisme, la densité de vapeur, la capacité calorifique, et autres analogues qu'il n'est pas opportun de considérer ici.

Ces propriétés conduisent à faire accepter pour le fer, par exemple, le poids atomique 56, autrement dit, conduisent à faire admettre que l'atome de fer contient deux équivalents du premier genre, trois équivalents du second genre, et six équivalents du troisième genre.

Lorsqu'on découvre un élément nouveau, on reconnaît son équivalent avec assez de facilité, mais on résoud souvent, au hasard, en se basant sur des similitudes observées fortuitement, le problème de la détermination de son poids atomique, problème toujours très difficile et exigeant de nombreuses connaissances.

C'est pour ce motif que lors de l'apparition de la loi périodique, il existait encore beaucoup d'éléments dont les équivalents étaient

(1) Ce paragraphe et le paragraphe suivant sont extraits du travail de D. MENDÉLÉEFF : « Comment j'ai trouvé le système périodique des éléments » *Revue générale de chimie pure et appliquee*, t. IV, n° 19. 10 octobre 1901, p. 540-544.

plus ou moins bien fixés et dont les poids atomiques étaient très douteux.

On consulta donc la loi en 1869, non seulement au sujet des éléments très rares, comme le Di. Y. et leurs analogues, mais aussi au sujet des éléments Gl. In. Cl. Th. Y. Nb. U., dont la composition, les propriétés, les réactions, les formes de combinaisons, étaient cependant bien connues, mais ne fournissaient pas de données catégoriques pour la détermination du nombre d'équivalents contenus dans l'atome. La loi périodique se montra évidemment très utile, et devint un nouveau principe directeur important, car ce ne sont pas les équivalents, mais les poids atomiques, qui sont sujets à la périodicité.

Pour bien montrer de quoi il s'agit, arrêtons-nous sur deux exemples extrêmes, en discutant rapidement le cas de l'uranium, et en insistant davantage sur le cas du glucinium, métaux dont le poids atomique fut établi grâce à la loi périodique comme ceux du Cl. Y. In. La., et autres.

L'uranium possède deux degrés principaux d'oxydation et fournit, de ce chef, un oxyde inférieur, ou oxydule (aujourd'hui UO^2) et un oxyde supérieur (aujourd'hui UO^3).

En se rapportant à 1 d'hydrogène, l'équivalent de l'oxyde inférieur est 60, et l'équivalent de l'oxyde supérieur est 40.

D'après la loi des proportions multiples, l'atome renferme un nombre entier d'équivalents, et, dans le cas particulier de l'uranium, on aboutit à $U = n.\ 6O = m.\ 40$, il en résulte $m = n\ 60/40 = n\ 3/2$; dès lors, en faisant arbitrairement $n = 2$, il vient $m = 3$ et m et n, de ce fait, deviennent des nombres entiers, comme cela est nécessaire.

En acceptant cette hypothèse, la plus simple que l'on puisse imaginer, le poids atomique de l'uranium est de 120, la formule de l'oxyde inférieur est UO et celle de l'oxyde supérieur U^2O^3. C'est ce que tout le monde admettait, d'après la loi de Péligot, avant l'établissement de la loi périodique.

Aujourd'hui, grâce à cette loi, on ne peut plus tenir ce résultat pour exact, car, dans la classification des éléments, on ne saurait assigner à U une place qui lui convienne : Sn a un poids atomique un peu inférieur à 120, Sb a un poids atomique un peu supérieur à 120, et, à en juger par l'endroit du système que l'on considère, un élément dont le poids atomique serait sensiblement 120 devrait donner un oxyde salifiable plus élevé que RO ou R^2O^3, par suite, ayant une teneur en oxygène supérieure à celle combinée à l'uranium, ou bien correspondant à un uranium d'équivalent moindre.

De la relation $m = n\ 3/2$, il résulte que pour que m et n soient des nombres entiers, il faut absolument que ce soit un nombre pair.

Puisqu'on ne peut accepter l'hypothèse $n = 2$, le plus simple est alors de faire arbitrairement $n = 4$. Dès lors, le poids atomique de l'uranium est 240, la formule de l'oxyde inférieur est UO^2, la formule de l'oxyde supérieur UO^3.

Il serait invraisemblable d'accepter l'hypothèse $n = 6$, d'où $m = 9$. On en déduirait, en effet, que le poids atomique de l'uranium est 360, la formule de l'oxyde inférieur UO^3, la formule de l'oxyde supérieur U^2O^9. Or, pour un oxyde salifiable, la composition R^2O^9 serait tout à fait inusitée et, d'après la loi périodique, ne saurait exister.

En admettant $n = 4$, d'où l'on tire le poids atomique $U = 240$ et les formules d'oxydes UO^2 et UO^3, on trouve tout de suite dans la classification des éléments la place qui revient à U.

Ce corps se case dans le groupe VI, et présente effectivement des analogies avec le Cr qui donne CrO^3, le molybdène qui donne MoO^3, le tungstène qui donne TuO^3.

Ce corps se place, d'autre part, dans la XII^e série, à la suite du thorium qui figure dans le groupe IV avec le poids atomique 232.

Toutes ces données ont été confirmées ultérieurement par Roscoe, Zimmermann et autres, à l'aide des déterminations de la capacité calorifique, de la densité de vapeur et des analogies de diverses natures, expériences sur lesquelles il n'y a pas lieu d'insister ici.

A l'heure actuelle, on adopte généralement le poids atomique $U = 240$ que j'ai établi moi-même en 1871 d'après des considérations de la loi périodique.

On a également accepté sans réticences les modifications que, sur les indications de cette loi, j'avais fait subir aux poids atomiques de quelques autres éléments, mais pendant longtemps et dans différents pays on ne voulut pas reconnaître pour le glucinium le poids atomique $Gl = 9{,}08$ qu'exigeait la loi périodique, et qui, pour l'équivalent 4.5, lui assignait une place dans le groupe II et la quatrième série.

Les causes du refus reposaient principalement sur ce fait, que le seul oxyde salifiable du glucinium possède, sur beaucoup de points, une ressemblance incontestée avec l'alumine, et que, par analogie, on croyait devoir assimiler la glucine à l'alumine, par suite la formuler Gl^2O^3, autrement dit, admettre que l'atome de glucinium renfermait trois équivalents, ce qui donnait, comme poids atomique :

$$Gl = 4.5 + 3 = 13.5.$$

On exécuta de nombreux travaux pour justifier ce dernier poids atomique qui, s'il était vérifié, empêcherait le glucinium, faute de place, de pouvoir figurer dans le système périodique.

L'intérêt de la question était précisément d'autant plus grand, que les conséquences pouvaient être plus graves en raison du rôle que jouait ce poids atomique relativement à l'existence de la loi.

En effet, au début de l'année 1880, tout le monde considérait que si on venait à démontrer la rigueur de la formule Gl^2O^3, il y aurait lieu de consacrer le poids atomique Gl = 12.5, et par suite d'abandonner la loi périodique, comme insuffisante (Les lois de la nature, en effet, différent des lois de la grammaire : quand il s'agit d'une loi de la grammaire, les exceptions confirment la règle ; quand il s'agit d'une loi de la nature, les exceptions l'infirment).

Par contre, tout le monde admettait également que si l'on venait à démontrer la rigueur de la formule GlO, il y avait lieu d'accepter le poids atomique Gl = 9, et par suite de reconnaître la loi périodique comme générale dans son ensemble.

Il est bon de rappeler, qu'en 1819, c'est-à-dire longtemps avant l'établissement de la loi périodique, Avdeiew, en examinant les propriétés de la glucine, avait constaté que cette substance se comporte comme la magnésie MgO, et, par analogie, lui avait attribué la composition GlO exigée par la loi. Ainsi donc, lors du débat, on connaissait aussi, de vieille date des raisons militant en faveur de la formule GlO ; de telle sorte que la question était très litigieuse.

Au commencement de l'année 1881 les savants Nilson et Peterson, d'Upsal, prirent une part des plus ardentes à défendre la formule Gl^2O^3, et combattirent longtemps dans ce sens ; mais, dans la suite, ayant déterminé eux-mêmes à haute température la densité de vapeur du chlorure de glucinium $GlCl^2$, ils durent s'incliner devant la formule d'Avdeiew, et de la loi périodique, ce qu'ils reconnurent ouvertement : exemple instructif des résultats auxquels aboutit une discussion scientifique destinée à provoquer la manifestation de la vérité.

Toute la question se résumait en ceci : Si la glucine possède la composition aluminique Gl^2O^3, le poids atomique du glucinium étant Gl = 13.5, le chlorure de glucinium doit émettre des vapeurs qui, en cas de non décomposition, présentent une densité correspondant à la molécule $GlCl^3$, ou à une molécule polymère (telle que Gl^2Cl^6, comme cela a lieu souvent pour les éléments analogues à Gl) et, par suite le poids moléculaire de ce chlorure de glucinium est 13.5 + 35.45 + 3 = 119.85 sensiblement 120, ou un nombre entier de fois autant. Or,

la densité de vapeur d'un corps par rapport à celle de l'hydrogène, est égale à la moitié du poid moléculaire de ce corps (en faisant H = 1000 = 16) ; donc, la densité de vapeur du chlorure de glucinium, par rapport à celle de l'hydrogène, doit être 120 + 1/2 ou *n*. 120 + 1/2 soit 60 ou *n*. 60.

Si la glucine possède la composition magnésienne GlO, le poids atomique du glucinium étant Gl = 9. le chlorure de glucinium doit avoir pour formule $GlCl^2$ Son poids moléculaire doit être 9 + 35.5 × 2 = 79.90, sensiblement 80, et sa densité de vapeur par rapport à celle de l'hydrogène doit être 80 × 1/2 = 40 (ou *n*. 40).

Nilson et Péterson, ont, par expérience, trouvé ce dernier chiffre. Humpidge a obtenu le même nombre en 1884.

Ces résultats justifièrent l'hypothèse d'Avdeiew et donnèrent gain de cause une fois de plus à la loi périodique.

Toutefois, je ne puis m'empêcher de mentionner ici que, postérieurement l'année 1880, on rencontra pendant longtemps des partisans acharnés de cette fausse conception, qui attribuait à la glucine la cotnposition aluminique Cl^2O^3, et au glucinium le poids atomique Gl = 13.5.

Parmi ces obstinés je signalerai en particulier Wyrooboff qui, à Paris, en 1896 déblatéra à plusieurs reprises sur la loi périodique, entreprit des recherches sur le silicotungstate, et aboutit à cette conclusion que le glucinium se comporte comme un métal trivalent du poids atomique 13.5. et non comme un métal bi-valent du poids atomique 9.

De pareilles observations, comme celle de Lebeau aussi, ayant à nouveau fait naître des doutes, H. Rosenheim et P. Woge entreprirent, en 1897, de nouvelles recherches très circonstanciées sur plusieurs sels doubles de glucinium, déterminant le poids moléculaire du chlorure de glucinium, en appliquant la méthode de Bechmann, et, dans ces circonstances acquirent de nouveau la certitude indubitable, que le glucinium est un métal bivalent, comme le veut la loi périodique.

En ce qui concerne l'évolution de cette loi, il est très important de prendre en considération qu'elle ne fut pas d'un seul coup reconnue par tout le monde, qu'elle rencontra beaucoup d'adversaires, que ce n'est que graduellement qu'on l'accepta comme rigoureuse, au fur et à mesure qu'elle prévoyait quelques faits, et que les conclusions qu'elle tirait se trouvaient vérifiées.

Voilà donc un exemple qui montre nettement avec quelle peine les vérités nouvelles peuvent s'acquérir, et comment elles reçoivent leur sanction dans la science.

Recherches sur la loi périodique et sa vérification. — Bien que la loi périodique soit pleinement justifiée par tout ce que nous avons vu précédemment, et par beaucoup de choses que j'ai passées sous silence, bien que d'autre part, il ne soit pas douteux que cette loi, découverte il y a relativement peu de temps, ait déjà acquis une importance considérable au point de vue des conceptions chimiques fondamentales, enfin, bien qu'il soit non moins certain, également, que les prévisions de la loi s'accompliront ultérieurement, je ne considère pas, néanmoins, comme superflu, d'indiquer quelques-uns des problèmes généraux et particuliers qui sont étroitement liés à la loi périodique, et dont la solution exige des expériences entreprises en se laissant guider par l'esprit de cette loi.

Occupons-nous d'abord des problèmes particuliers ; les plus importants à mon avis sont, d'une part, les problèmes de détermination du poids atomique, de Co, Ni, Te, I, d'autre part le problème relatif aux peroxydes.

Le Co et le Ni sont des éléments très proches, et on a de sérieuses raisons de penser que le Co est surtout voisin du Fe, tandis que le Ni est surtout voisin du Cu ; donc, en rangeant les éléments par valeurs croissantes de poids atomiques, on doit bâtir une série Te, Co, Ni, Ca, comme nous l'avons fait au début.

Toutefois, la majorité des données existant jusqu'à présent tendent à démontrer que le poids atomique du Cu est plus grand que celui du Ni.

Donc, pour ces motifs, il est à souhaiter que l'on tranche définitivement la question, en faisant de nouvelles déterminations au moyen d'expériences parallèles et comparables entre Co et Ni. Si l'on vient à démontrer que le poids atomique de Co est plus élevé que celui du Ni, et que la série doit être constituée Fe, Ni, Co, Cu, il sera à souhaiter que l'on entreprenne des recherches ultérieures sur les analogies que présentent Co et Ni avec Rh et Pd, avec Ir et Pd, investigations nécessitées par l'importance particulière des sels doubles complexes et des combinaisons analogues à $Ni(CO)^4$.

Le tellure et l'iode sont voisins dans la classification ; or, en se laissant guider par la loi périodique, on a de sérieuses raisons de supposer que le poids atomique de l'iode est supérieur à celui du tellure. Toutefois la détermination de Branner, qui a toujours défendu et confirmé la loi, donne Te = 127.5 et les déterminations de Star accusent I = 126,85, de sorte que le résultat expérimental est l'inverse de la conclusion théorique.

On pourrait donc rechercher à nouveau le poids atomique de Te mais la purification de ce corps est très difficile et, selon BRANNER, il faudrait rechercher les éléments plus lourds que renferme le Te actuel.

Il me semble donc préférable de déterminer à nouveau le poids atomique de l'iode, après une purification de ce corps poussée au suprême degré ; car, malgré toutes les précautions prises par un manipulateur aussi habile que STASS, on peut cependant penser que l'iode sur lequel il a opéré renfermait encore un mélange de chlore et de brome, susceptible d'abaisser son poids atomique.

Pour ma part, je n'attache pas une grande importance au problème de la détermination des poids atomiques de Co et Ni ; et la solution de la question n'est pas urgente, attendu qu'il s'agit de faibles différences, et que la discussion roule sur des particularités dont l'étude présente des difficultés pratiques considérables, qui seront résolues dans l'avenir.

De plus, en admettant même que l'on vienne à démontrer que le poids atomique de Co est plus élevé que celui de Ni, il y aurait lieu, simplement, de modifier un point particulier de la loi périodique, dont l'existence ne dépend pas du résultat du litige.

Par contre, la recherche des poids atomiques de l'iode et du tellure est beaucoup plus importante ; et il y aura lieu, ici, de faire des expériences rigoureuses, notamment au sujet du poids atomique de l'iode.

L'étude des peroxydes dans les rapports qu'ils présentent avec la loi périodique, est un problème plus compliqué, mais aussi plus instructif.

Au début de la propagation des idées qui ont trait à la solution de la question, on connaissait relativement peu de peroxydes véritables, possédant les réactions caractéristiques de l'eau oxygénée, et liés avec elle par des transformations réciproques.

De plus, tous les peroxydes connus (par exemple K^2O^2, Na^2O^2, BaO^2, Ag^2O^2 etc.), appartenaient à de véritables métaux ne fournissant pas d'acides.

Il semblait donc, au premier abord, qu'en procédant par teneur croissante en oxygène, les types généraux d'oxydation étaient les suivants : sous oxydes, oxydes basiques, peroxydes, anhydrides, acides.

Dans cette hypothèse, les peroxydes formaient la transition entre les oxydes basiques et les oxydes acides.

Cette prévention disparut complètement ces derniers temps, lorsque l'on découvrit l'acide persulfurique $S^2O^8H^2$, l'anhydride persulfurique S^2O^7, et beaucoup d'autres acides ou anhydrides analogues (perazo-

tique, pertitanique, perchromique, percarbonique, etc.), qui tous possèdent les réactions de l'eau oxygénée, qui souvent dérivent de cette substance, et qui parfois, en fournissent par décomposition.

Ces découvertes produisirent une grande confusion dans les idées de beaucoup de chimistes qui, en adoptant la conception de Berzelius, ne voyaient pas de sensible différence entre le pseudo peroxyde de manganèse, et le typique peroxyde de baryum.

A cette occasion, il y eut une avalanche de reproches contre la loi périodique, et l'on vit même des chimistes très illustres faire chorus avec les autres.

Par exemple, on a dit ce qui suit : « le soufre est un élément du groupe Ni ; donc, d'après la loi périodique il doit fournir un oxyde supérieur de la forme S^3O^4. On constate qu'il se comporte comme un élément du groupe VII en donnant un oxyde du type S^2O^7 ; par suite, la loi périodique cesse d'observer l'harmonie des proportions.

Pour réfuter cette attaque, il importe, avant tout, de remarquer qu'il n'existe aucune raison permettant d'admettre que les véritables peroxydes tels que BaO^4 et S^2O^7 sont, vis à-vis des éléments, dans le même rapport que les oxydes « salifiables » vis à-vis de ces mêmes éléments.

Ce point est évident, et a d'ailleurs été indiqué, lors même de l'établissement de la loi périodique, en 1869-1871.

Ainsi, à cette époque, on savait que le sodium donne un peroxyde Na^2O^2 présentant la composition des oxydes du groupe II, et on admettait, cependant, que d'après toutes ses propriétés, d'après la composition de son oxyde supérieur salifiable, on devait incontestablement le grouper parmi les métaux du groupe I.

De même, à cette époque, on savait que le baryum donne un peroxyde BaO^2, présentant la composition des oxydes supérieurs salifiables du groupe IV, et on admettait cependant, qu'on devait incontestablement le ranger parmi les métaux du groupe II.

Il y a plus : la loi périodique, en exposant les considérations naturelles mentionnées plus haut, montra que l'on pouvait s'attendre un jour, à trouver pour tous les éléments, comme on l'avait fait pour H. Na. Ba, des peroxydes contenant plus d'oxygène que les véritables oxydes supérieurs salifiables, tandis que les oxydes supérieurs du type H^2O d'après leurs réactions et leurs transformations et cela, quel que fût leur caractère, acide ou basique. Les peroxydes, au contraire, dériveraient du type H^2O^2 d'après leurs réactions et leurs transformations,

notamment d'après leur facilité de dégager une partie de leur oxygène.

Ce côté de la question s'est également vérifié, car aussitôt après la découverte de l'acide persulfurique, les recherches ultérieures permirent d'isoler les peroxydes d'une multitude d'éléments divers.

Il y a lieu de signaler par exemple, le peroxyde de carbone C^2O^6, le peroxyde de chrome Cr^2O^7 ou CrO^4 (Wiede 1887), le peroxyde d'étain SnO^3 (Spring 1889), le peroxyde de titane TiO^3 (Piccini), le peroxyde de molybdène Mo^2O^7, le peroxyde de tungstène Tu^2O^7, le peroxyde d'uranium UO^4, et d'autres. C'est maintenant alors que se pose la question de découvrir le mécanisme de la formation des peroxydes En se basant sur l'ensemble de la loi périodique, on peut s'attendre à trouver chez ces peroxydes une régularité périodique; basée sur la répartition des éléments en groupes et séries, et ce point présente, à mon avis, un thème très intéressant pour des recherches expérimentales ultérieures.

Il résulte de là que les « peroxydes » au sens propre du mot (c'est-à-dire en excluant MnO^4, PbO^2 etc., pour n'accepter comme représentants que H^2O^2, Na^2O^2, S^2O^7) non seulement n'infirment pas la loi périodique; mais, au contraire, la justifient pleinement.

En effet, ces véritables peroxydes contiennent toujours plus d'oxygène que les oxydes supérieures salifiables, et il doit bien en être ainsi, car H^2O^2 contient plus d'oxygène que H^2O; et; d'après l'ensemble des réactions, il n'est pas douteux que les peroxydes dérivent de l'eau oxygénée H^2O^2 alors que les oxydes supérieurs dérivent de H^2O.

Toutefois pour se rendre compte du rôle que la loi périodique jouera ultérieurement en chimie, ce qui est surtout important ce ne sont pas des problèmes particuliers; tels que ceux que nous venons de voir, et beaucoup d'autres encore, ce sont, au contraire, les problèmes généraux suscités par cette loi.

Parmi ceux-ci, le plus capital est sans contredit la découverte d'une corrélation rigoureuse, entre les nombres qui expriment les poids atomiques des éléments, et la place de ces éléments dans le système, ainsi que leurs propriétés spéciales (individuelles).

Bien que l'on eût reconnu depuis longtemps qu'il existe un grand parallélisme entre les propriétés des éléments, on n'observe cependant pas d'uniformité dans la grandeur absolue des poids atomiques, ou dans les rapports arithmétiques ou géométriques de ces poids.

Par exemple, considérons simplement la succession : O = 16 C = 12.01,

F = 19 06, S = 32.07, Si = 28.40, Cl = 35.45 nous obtenons les différences arithmétiques :

$$Si - C = 16.39,\ S - O = 16.07,\ Cl - F = 16.39.$$

Ces différences ne sont pas identiques : dès lors, nous ne pouvons poser abstraitement S = 32.39 comme nous serions autorisés à le faire, si les différences étaient égales.

D'un autre côté, les différences qui existent entre les termes des grandes périodes, par exemple : Rb — K, Mo — Cr, Ru — Te, Sb — As, I — Br, etc., présentent tantôt des identités ou tout au moins de forts rapprochements, tantôt des déviations en divers sens, déviations légères il est vrai, mais en tout cas certaines.

Dans les rapports géométriques, entre les termes des séries, ou entre les corps analogues des différentes périodes, on constate, de même, des inégalités non généralisées et de même ordre.

On pourra, je crois, trouver avec le temps la cause de ces divergences (lorsqu'on connaîtra un plus grand nombre de poids atomiques qu'aujourd'hui, lorsque les déterminations seront plus précises, et lorsque l'on saura rigoureusement l'erreur expérimentale possible) et alors, on pourra comparer les nombres trouvés, et en déduire, ensuite, par une loi, les propriétés particulières des éléments.

Déjà plusieurs savants, notamment Rydberg, Bazarow, Hougthon, Tchitchenire, Flavitzki, Mills et autres, ont essayé, par diverses méthodes, de trouver l'expression exacte de la loi périodique, mais jusqu'à présent le sujet ne se prête pas à des déductions exactes et générales, bien qu'il promette beaucoup, non seulement pour l'augmentation du dégré d'exactitude des renseignements sur les poids atomiques, mais encore pour la compréhension, tant de la cause de la loi périodique, que de la nature même des éléments. A cette occasion, je crois nécessaire d'attirer l'attention sur ce fait, trop souvent méconnu, qu'il est impossible d'exprimer la loi périodique par une fonction ordinaire continue, comme la fonction sinus. En effet, les éléments sont caractérisés surtout par des *solutions de continuité*. Ainsi, entre K = 39 et Ca = 40, on peut imaginer un nombre illimité d'intervalles, puisqu'il n'existe pas un seul nombre entier intermédiaire entre 1 et 2 — ou bien, alors, il faut violer la loi de Dalton qui exige qu'entre les atomes d'une molécule il y ait des rapports entiers simples, ou multiples : ex : KCl et $CaCl^2$). Il en résulte que, à mon avis, on ne peut représenter la loi périodique que par une expression géométrique dans les points d'intersection de deux courbes « continues », ou par une expression analytique dans la « *théorie des nombres* ».

En tout cas, il est douteux qu'on puisse représenter la loi par des courbes *continues* comme on a essayé de le faire jusqu'ici, car ces courbes répondent évidemment peu à la nature des éléments.

A mon point de vue, ce qui est cause que, jusqu'à présent, on n'a pu représenter la loi par une expression analytique, c'est que cette loi se rapporte à un domaine encore trop inexploré pour permettre une élaboration mathématique.

Quant à la raison de l'absence de toute explication concernant l'essence de la loi périodique, elle réside tout entière dans le fait qu'on n'a trouvé aucune expression figurative régulière de la loi. La loi périodique se présente donc à nous, aujourd'hui, sous l'aspect d'un nouveau secret de la nature, dévoilé seulement en partie, puisque nous avons la possibilité de découvrir la loi, sans cependant avoir la possibilité de connaître la véritable cause de cette loi.

La même observation s'applique, également, à la loi de la gravitation qui est connue depuis déjà deux siècles, et dont on n'a réussi à trouver jusqu'ici, aucune explication plausible.

Ces secrets de la nature forment l'intérêt suprême des sciences exactes, leur impriment un cachet particulier, et font que dans l'étude des sciences naturelles, par différence avec l'étude des sciences classiques, il faut savoir coordonner et relier ce qui est réel et compréhensible, avec ce qui est idéal et éternel, et par cela même échappe au concept humain ! En un mot, le fait que la loi périodique est susceptible d'une vaste application, bien que l'on ne connaisse pas la cause de la loi, indique que l'on se trouve en présence d'une conception toute neuve, pénétrant profondément dans la nature des phénomènes chimiques (D. MENDÉLÉEFF).

Remarque. — On connaît la découverte récente des nouveaux gaz de l'atmosphère, réalisée par les travaux de RAMSAY, en particulier. Quoique les propriétés de ces nouveaux gaz ne soient pas encore complètement connues, on peut prévoir qu'ils viendront occuper des cases vides dans le tableau périodique, et, d'autre part, si les poids atomiques qu'on leur attribue actuellement sont exacts, ils laissent prévoir l'existence de nouveaux gaz.

Vu l'indifférence chimique de ces gaz, on pourrait les placer dans une colonne particulière qui prendrait place après le fluor, et qui contiendrait l'hélium 4, le néon 20, l'argon 40, le krypton 82 et le xénon 128. Il est facile de voir que ces places sont vides dans le tableau.

Du reste, l'existence de ces gaz pouvait être prévue *a priori*, et

celle du néon l'a été. Nous donnons en effet ci-dessous une partie du tableau périodique, publié en 1899 par RAMSAY avant la découverte du néon, et où la place de celui ci a été marquée par un point d'interrogation :

H = 1. He = 4, Li = 7. Gl = 9.2. B = 11. C = 12. N = 14.
O = 16. F = 19. ? = 20. Na = 23. Mg. = 24.3. M = 27.
Si = 28. P = 31. S = 32. Cl = 35.5 Az = 40.

CHAPITRE VI

PROPRIÉTÉS GÉNÉRALES DES LIQUIDES

I. — Etat liquide

Les liquides n'ont pas, comme les solides. une forme propre, et, comme les gaz, ils épousent celles des vases qui les renferment ; mais, au contraire des gaz, ils possèdent un volume déterminé qui ne subit que faiblement l'influence des variations de pression ou de température. On sait néanmoins que cette variation du volume sous l'influence de la température toute faible qu'elle soit, a été mise à profit dans des instruments appelés thermomètres, qui servent à évaluer les variations de température ; mais ces instruments ne peuvent guère être gradués qu'expérimentalement, la loi de dilatation des liquides à température croissante n'ayant rien de la simplicité de celle des gaz. On peut toutefois appliquer une formule empirique, qui est la suivante :

$$V = V^0 (1 + at + bt^2 + Ct^3 + \ldots)$$

où V est le volume à la température t ; V_0 le volume à zéro degré, et a, b, c des constantes dont la valeur est déterminée expérimentalement.

Il existe une autre formule proposée par MENDÉLÉEFF qui permet de déterminer la dilatation des liquides avec plus d'exactitude que la formule précédente ; elle est de la forme :

$$V = \frac{V_0}{1 + Kt}$$

où K est un module de dilatation, variable avec la nature chimique du liquide.

Les molécules, dans les liquides, ne sont plus retenues suivant un ordre symétrique, comme elles le sont dans les solides, mais, d'autre part, elles ne jouissent pas d'une aussi grande liberté que dans les gaz. Elles forment un tout agrégé par des forces internes, mais peuvent

aussi se déplacer les unes par rapport aux autres, sans qu'il en résulte un travail moléculaire sensible ; et c'est là ce qui explique que les liquides puissent épouser la forme des vases qui les renferment. On admet que les molécules qui les constituent, sont rapprochées jusqu'au contact de leur sphère d'attraction et qu'elles roulent en tous sens les unes sur les autres, à la façon de billes dans un sac ; c'est-à-dire qu'elles jouissent de mouvements de rotation et de translation analogues à ceux qu'on rencontre dans les gaz, mais limités néanmoins ; bref, la liberté des molécules, incomparablement plus grande que celle des solides, ne saurait être assimilée sans réserves à celles des molécules dans les gaz, et forme un état intermédiaire entre l'état gazeux comme on s'en aperçoit par l'étude du point critique des gaz.

Nous avons vu, en effet, ailleurs (voir chapitre III) qu'un gaz, à son point critique, se confond avec l'état liquide, et que la formule de Van der Waals s'applique également bien à l'état gazeux et à l'état liquide. Nous pouvons donc dire qu'il y a continuité de propriétés entre l'état gazeux et l'état liquide. D'après ce que nous avons vu, nous pouvons dire aussi qu'un liquide est un système moléculaire dans lequel la force vive moyenne d'une molécule ne peut plus vaincre la pression intérieure du liquide, résultant de l'attraction moléculaire réciproque. On a discuté beaucoup sur cette question et aussi sur celle de savoir si les liquides sont constitués par des molécules plus complexes que celles des gaz ou des vapeurs. Nous admettrons avec M. Van der Waals, qu'entre l'état gazeux et l'état liquide, il n'existe pas d'autres différences que la densité. Et il semble bien qu'il en soit réellement ainsi ; nous savons en effet, que lorsque les molécules, dans leur course à travers la masse liquide, arrivent à la surface libre du liquide, elles peuvent parfois traverser celle-ci, et s'échapper dans l'espace, où elles se meuvent ensuite comme des molécules gazeuses : nous avons vu que c'est là, la cause de l'évaporation des liquides. Il est bien évident qu'il n'y a que les molécules ayant le maximum de force vive, qui peuvent s'échapper et vaincre la force d'attraction qui les retient. Ce départ de molécules chargées de force, nous explique, comment un liquide se refroidit en s'évaporant.

Points d'ébullition. — Le point d'ébullition d'un liquide est la température à laquelle il peut se former en son sein, des bulles de vapeur ; c'est-à-dire le moment où sa tension de vapeur, commence à dépasser la pression extérieure. Quand on soumet un liquide à l'action d'une source calorifique suffisamment puissante, il se fait d'abord à sa surface une évaporation suivant les lois ordinaires de celle-ci ; mais on

ne tarde pas à voir apparaître de petites bulles en certains points de la paroi chauffée ; ces bulles arrivent bien à quitter la paroi, mais s'anéantissent, au début, pendant leur ascension, et ne peuvent arriver jusqu'à la surface libre du liquide. L'ébullition est atteinte au moment où ces bulles parviennent jusqu'à la surface libre du liquide, et se produisent simultanément dans tous les points de la masse.

Ce phénomène est soumis à certaines lois rigoureuses qu'il est indispensable de connaître ; elles peuvent être énoncées de la façon suivante :

1° *Un liquide donné entre toujours en ébullition à la même température, sous la même pression ;*

2° *La pression extérieure étant constante, la température du liquide pur reste la même pendant toute la durée du phénomène ;*

3° *Un changement de volume très grand accompagne ce changement d'état.*

On voit, d'après ce qui précède, que la température d'ébullition d'un liquide est atteinte au moment où la force élastique maxima de sa vapeur est égale à la pression de l'atmosphère qui le surmonte. Là réside le principe d'un appareil bien connu en physique, l'*hypsomètre*. Ce principe peut être établi par un raisonnement simple. Considérons, en effet, une bulle gazeuse qui se formè au sein d'un liquide ; pour qu'elle puisse arriver à la surface du liquide, il faut qu'elle puisse surmonter la pression extérieure ; or elle est gonflée par la seule vapeur du liquide dont la force élastique maxima est, au plus, égale à la force élastique maxima à la température du liquide ambiant. Il faut donc, qu'au moment de l'ébullition la température soit au moins égale à celle pour laquelle la tension maxima est égale à la pression extérieure.

Gay-Lussac, d'abord, M. Donny et M. Gernez ensuite, ont montré que l'air présent dans un liquide joue un grand rôle sur le point d'ébullition. M. Gernez, en particulier, dans des expériences dont on trouvera la description dans les ouvrages de physique, a montré que la présence de l'air est absolument indispensable pour provoquer l'ébullition. Un liquide complètement privé d'air, introduit dans un vase dont les parois sont privés d'air, ne bout qu'avec une extrême difficulté, et par sauts brusques ou explosions.

Nous verrons ailleurs, à quelles lois obéissent les points d'ébullition, dans certaines séries de la chimie organique.

Relations volumétriques. — On donne le nom de volume spécifique φ, au rapport du volume par le poids :

$$\varphi = \frac{V}{g}$$

Le volume moléculaire (VM), est égale au volume spécifique φ, multiplié par le poids moléculaire m :

$$VM = \varphi\, m = \frac{m}{d}$$

d étant le poids spécifique.

On exprime généralement le volume moléculaire en solution aqueuse, à l'aide de la formule

$$Vm = \frac{M + aq}{d} - \frac{aq}{\delta}.$$

où M est le poids moléculaire du corps dissous, aq le poids en grammes de l'eau dissolvante, d la densité de la solution, δ la densité de l'eau à la température de l'expérience.

On constate généralement qu'il existe, entre le volume moléculaire VM, et le volume moléculaire en dissolution Vm, la relation :

$$Vm = VM - 13\ cm^3\ 5.$$

Kopp a trouvé, en 1872, une relation entre le volume moléculaire et la composition : *à d'égales différences dans la constitution correspondent des différences égales dans les volumes moléculaires, ce qui nous conduit à admettre que les corps liquides isomères auront même volume moléculaire.*

Nous verrons ailleurs quelle importance ont toutes ces remarques et l'usage qu'on en peut faire. Nous étudions plus loin de même la réfraction et les propriétés optiques des liquides, nous ne nous y attarderons pas ici et nous aborderons tout de suite l'étude des solutions proprement dites.

II. — Les solutions

Une solution est, pour chaque température donnée, un mélange homogène et en état d'équilibre, d'un liquide dissolvant et d'un corps dissous, qui peut être un gaz, un liquide ou un solide. Nous examinerons le cas d'un corps solide. Tout ce que nous dirons pour lui sera vrai pour un état voisin. Au propre, le passage d'un corps solide à l'état de

corps dissous se rapproche davantage d'un changement d'état physique que d'une transformation chimique; cependant, il a des conséquences chimiques extrêmement intéressantes à envisager.

Il paraît évident *a priori*, qu'un corps solide dissous dans un liquide, perd immédiatement les propriétés caractéristiques de l'état solide. Ses particules, jusqu'alors rangées suivant un ordre symétrique, caractéristique de l'état cristallin, deviennent libres de s'orienter dans tous les sens, et leurs propriétés d'assemblage symétrique ont disparu. C'est ainsi qu'un cristal jouissant de la double réfraction, donne une solution absolument neutre à ce point de vue. Il y a de grandes analogies entre la dissolution et la fusion, analogies que nous ferons ressortir en étudiant les courbes de solubilité de M. Etard. Il semble, au premier abord, qu'il y ait analogie entre l'état dissous et l'état liquide ; mais en examinant avec attention ce qui se passe pendant le phénomène de la dissolution, on met facilement en évidence de profondes différences et de très grandes analogies, au contraire, avec l'état gazeux ; analogiesque la suite viendra confirmer.

L'une des propriétés caractéristiques des gaz, est de jouir de la diffusion ; on sait qu'un corps gazeux tend à s'équilibrer d'une façon uniforme dans une enceinte, et que si sa pression est plus considérable d'un côté que de l'autre, l'équilibre ne tarde pas à s'établir d'une façon parfaitement uniforme. Cette propriété est absolument indépendante de la présence possible d'un autre gaz dans le milieu ; car nous savons que les gaz remplissent uniformément les espaces qui leur sont offerts, d'une façon indépendante les uns des autres. La vitesse de cette diffusion est évidemment influencée par la présence d'autres gaz, mais la concentration première n'a d'influence que sur la rapidité du phénomène et non sur le phénomène lui-même. On conçoit facilement, en effet, que si une enceinte contient déjà un gaz, les particules de ce gaz s'opposeront par leur choc à la diffusion du gaz nouveau qu'on y introduira, et la diffusion sera d'autant plus lente que la concentration du premier gaz sera elle-même plus grande.

Diffusion moléculaire. — Dans le cas d'une solution, la diffusion du corps solide dans toute la masse du solvant, est absolument du même ordre et comparable à la diffusion d'un gaz dans un aure gaz. Prenons une solution d'une substance colorée, par exemple, un sel de nickel ; et, après l'avoir introduite au fond d'une grande éprouvette, laissons couler avec soin sur cette dissolution dense, de l'eau pure qui, moins dense, viendra surnager au-dessus sans s'y mélanger sensible-

ment ; on constate au bout d'un temps suffisamment long, que la solution colorée du sel de nickel, d'abord confinée au fond de l'éprouvette, se diffuse de plus en plus dans toute la masse liquide, qui ne tarde pas à être tout entière colorée, et se trouve, au bout d'un temps suffisant, homogène dans toute sa masse. Ce phénomène paraît contraire à la loi de la gravitation universelle ; nous voyons, en effet, dans un cas, un gaz lourd se répandre dans l'espace vide de gaz ou déjà plein de gaz, que nous lui offrons ; et dans un autre cas, une solution très dense qui ne demeure pas en équilibre au fond du vase, mais tend, au contraire à en gagner la surface. Dans les deux cas, le centre de gravité du système se trouve déplacé et élevé.

On a donné à ce phénomène le nom de diffusion moléculaire ; il s'agit d'un transport de matière dissoute à travers le dissolvant. La diffusion moléculaire a déjà fait l'objet de nombreux et importants travaux, et en particulier, de la part de Thomas Graham, qui a cherché à établir les lois suivant lesquelles s'effectue, au sein d'une dissolution ; au repos, au sens mécanique du mot ; ce transport de matière.

Dans des expériences dont le mode opératoire ne nous intéresse pas, il a démontré que la vitesse de diffusion est à peu près proportionnelle à la quantité de sel dissoute ; que cette vitesse de diffusion croît avec la température ; enfin, que cette vitesse varie d'un corps à l'autre ainsi que le montre le tableau suivant, dans lequel on a pris la vitesse de diffusion du sel marin comme terme de comparaison :

Sel marin	100
Sulfate de magnésie.	46,8
Azotate de sodium.	89,0
Acide sulfurique.	117,0
Saccharose.	45,7
Dextrose.	45,8
Gomme arabique	22,6
Albumine d'œuf	5,2
Potasse caustique	151,9
Chaux hydratée	71,3
Acétate de plomb	45,4

Il a, en outre, constaté que dans un mélange, chaque composant se diffuse comme s'il était seul, en obéissant à sa propre loi de diffusion ; on a déduit de cette donnée théorique un procédé pratique pour réaliser la séparation de substances inégalement diffusibles et mélangées.

La diffusion est d'autre part, susceptible d'amener la décomposition de certains sels, tels que le bisulfate de potasse; il se forme dans ce cas de l'acide sulfurique et du sulfate neutre de potasse ; il est probable qu'en dissolution cet état décomposé est permanent, et que la diffusion a simplement pour objet de le mettre en évidence. L'alun, le sulfate de cuivre ammoniacal, sont dans le même cas. Pour les sels doubles, tels que les sulfates doubles de potassium et de cuivre, il y a égalité entre la diffusion du sel double et la somme des diffusions séparées de ses éléments.

Quant à la vitesse de diffusion, GRAHAM a fait quelques déterminations sur ce sujet, et est arrivé à conclure qu'elle paraît être en raison inverse de la racine carrée de la densité, ainsi que le montre le tableau ci-dessous :

Carbonate de soude à 18°.	1 o/o	2 o/o	4 o/o	6 2/3 o/o	10 o/o
Vitesse.	2,32	4,14	7,78	12,22	16,88
Sulfate de soude à 18°					
Vitesse.	2,38	4,31	8,17	13,50	19,14

Le phénomène de la diffusion est plus rapide à chaud qu'à froid. GRAHAM, en expérimentant sur l'acide chlorhydrique, est arrivé aux résultats suivants :

Température	Diffusibilité
—	—
25,55	1
26,66	1,354
37,77	1,773
48,88	2,181

et il a trouvé que le coefficient moyen d'accroissement de diffusibilité entre 15 et 48 est de $\frac{1}{28}$ pour un degré de température.

D'après d'autres expériences de l'auteur, tous les corps tendraient vers une même diffusibilité à mesure que la température s'accroît.

GRAHAM a montré, que considérés au seul point de vue de leur vitesse de diffusion, les corps pouvaient être groupés le long d'une échelle très étendue, au haut de laquelle se placent les acides minéraux et les alcalis ; puis les sels et diverses matières organiques, et au bas de l'échelle, tout un groupe de corps amorphes, à poids moléculaire très élevé, pour lesquels la diffusibilité est très faible. A ces corps très

faiblement diffusibles, GRAHAM a donné le nom de substances *colloïdales*, les autres étant des substances *cristalloïdes*. L'état colloïdal paraît être un état spécial, caractérisé par l'inaptitude à la cristallisation. Les substances colloïdales, sont ou tout à fait indiffusibles, ou ne se diffusent que très peu ; les corps cristalloïdes sont diffusibles à divers degrés.

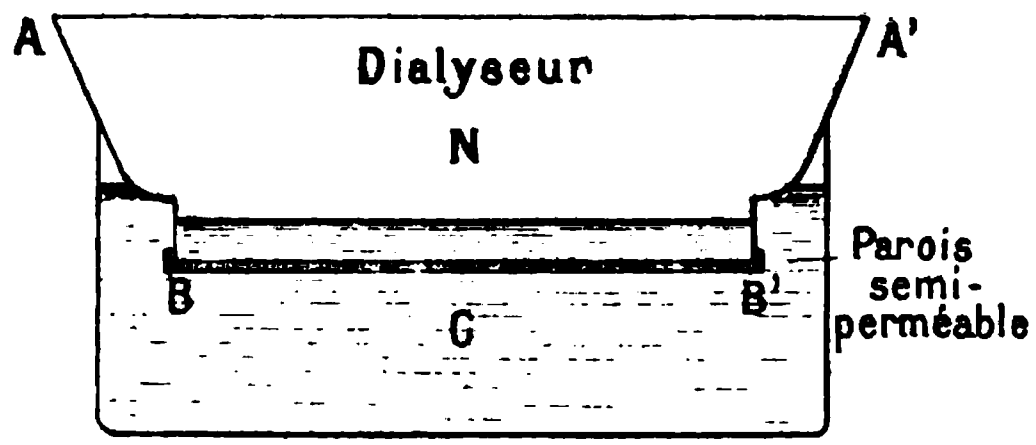


Fig. 7.

On donne le nom de *dyalise*, à un procédé de diffusion moléculaire qui met en œuvre de petits appareils dits dyaliseurs, composé d'un cylindre formé par une paroi perméable, et généralement en papier parchemin. On fait tremper le dyaliseur dans de l'eau pure, comme l'indique la figure 7. Grâce à ces appareils, qui prennent de très grandes dimensions, dans l'industrie ; on peut séparer entièrement les substances colloïdales des substances colloïdes solubles qui les accompagnent. GRAHAM a pu, en outre, préparer par ce moyen-là, à l'état soluble, et pur, certaines substances colloïdes qui n'étaient connues jusqu'alors qu'à l'état de gelée ; nous citerons la silice soluble, l'alumine et la métalumine, le peroxyde de fer soluble, l'oxyde de chrome soluble, l'acide métastannique. Nous renvoyons le lecteur aux traités de chimie, pour la préparation de ces différents corps.

MARIGNAC, a publié un travail célèbre, sur la diffusibilité des mélanges salins et des sels doubles. Ses expériences paraissent démontrer qu'il n'y a aucune différence dans la manière dont se comportent les solutions des sels doubles et celles des sels non susceptibles de se combiner. On pourrait en conclure, que le sel double ne prend naissance qu'au moment de la cristallisation, conséquence appuyée par les recherches thermiques.

Nous ne nous arrêterons pas davantage sur la théorie des phénomènes de diffusion moléculaire qui ne présentent plus aujourd'hui l'intérêt qu'ils avaient il y a quelques années, nous les verrons d'ailleurs transformés et mis sous une autre forme, ailleurs.

Les phénomènes de diffusion, tels que nous venons de les voir, se

rapprochent beaucoup de ceux des gaz, avec toutefois certaines restrictions ; la diffusion moléculaire des liquides est un phénomène beaucoup plus lent, que la diffusion de deux masses gazeuses. Mais il n'y a là qu'une différence de degré, et on a pu montrer que les gaz dans des pressions voisines de celles de leur point critique, ne se mélangent plus qu'avec une très grande lenteur, parfaitement comparable à celle des liquides.

La dissolution a une influence notable sur un très grand nombre de propriétés des corps.

Ces influences étant du même ordre général il nous suffira d'en montrer l'allure générale sur une ou deux propriétés, prises parmi les plus caractéristiques.

Considérons les corps jouissant de l'activité optique, tels que les sucres, les essences, camphres et leurs dérivés.

Oudemans a montré que pour de fortes concentrations, il y a une perturbation très notable dans la valeur du pouvoir rotatoire, et l'on connaît même des substances pour lesquelles le pouvoir rotatoire change de sens suivant le solvant employé. Néanmoins, à mesure que la dilution augmente, le pouvoir rotatoire tend vers une valeur limite.

Les propriétés d'une dissolution sont généralement additives, avec cependant quelques restrictions. Le volume, notamment, n'est pas exactement la somme des volumes du solvant et du corps dissous ; il est des cas fréquents, où il est même tout à fait différent.

Très souvent, il y a une contraction notable ; c'est notamment le cas quand on mélange de l'alcool et de l'eau, le volume total est environ de 3 o/o au-dessous de la somme additive des volumes ; en général, la contraction croît avec l'état de dilution envisagé.

La nature additive du phènomène se manifeste nettement si on envisage la densité des solutions salines. Si on compare entre elles des solutions normales de chlorures et de bromures correspondants, on trouve une différence constante ; il en est de même entre le chlorure et le sulfate ; en un mot, il existe une différence constante ou très sensiblement constante, entre les différents sels ainsi que le montrent les deux tables suivantes :

	Chlorures	Bromures	Iodure	Sulfate	Azotate
K	1,044	1,0800	1,1135	1,0662	1,0591
NH^2	1,0157	1,0520	1,0847	1,0378	1,0307
Différence.	0,0287	0,0280	0,0288	0,0284	0,0284

	Potassium	Sodium	Ammonium	Strontium	Bayrum
Azotates . .	1,0591	1,0540	1,0307	1 0811	1,0028
Chlorures .	1,0444	1,0396	1,0157	1,0667	1,0837
Différence.	0,0147	0,0144	0,0150	0,0144	0,0141

En considérant cette table, il est facile de voir qu'il est possible de déterminer la densité d'une dissolution saline, quelconque, en ajoutant à la densité d'un sel choisi comme base, deux nombres convenablement choisis, ce qu'on appelle des modules. Cet état de choses a été résumé par VALSONS et mis sous forme d'une loi dite *Loi des modules* (1874).

Il a montré que la densité est une propriété additive, composée de deux parties, dont l'une est déterminée exclusivement par la nature de la base qui entre dans la composition du sel dissous, et l'autre par la nature de l'acide. Comme terme de comparaison, VALSONS a pris une solution de chlorure d'ammonium normale, dont la densité est 1,0153 et se compose de deux parties, M pour l'ammonium, et A pour l'acide. Une autre solution saline normale est de la forme $M' + A'$ et doit être telle qu'on puisse écrire :

$$M' + A' = 1{,}0153 + (M' - M) + (A' - A)$$

Les différence $M' - M$ et $A' - A$ sont les modules.

Dans le tableau suivant nous reproduisons les valeurs données par VALSONS. Ces modules sont rapportés à une solution normale de chlorure ammonique :

Potassium.	8,0296
Sodium	0,0235
Baryum	0,0739
Calcium.	0.0282
Magnésium	0,0221
Zinc.	0,0410
Cuivre.	0,0413
Argent	6,1069
Chlore.	0,
Brome.	0,0370
Iode.	0,00733
Acide azotique	0,0160
Acide sulfurique . . .	0,0200

Si on additionne ces modules à la densité de la solution normale de chlorure d'ammonium, qui est de 1,0153, on obtient la densité à 18° de la solution de sel correspondant. Supposons qu'on veuille déterminer la densité d'une solution normale d'azotate de zinc, on ajoute à 1,053, le module du zinc, 0,0410, plus le module correspondant à l'acide nitrique, 0,0160, on obtient pour la densité cherchée le nombre 1,0723 qui concorde bien avec la détermination expérimentale.

La loi des modules, est non seulement vraie en ce qui touche aux solutions normales, mais elle reste vraie aussi pour d'autres concentrations, les modules étant alors multipliés par un certain cœfficient qui est égal au rapport de normalité.

Ainsi, si on considère les densités de la solution type de chlorure d'ammonium, à mesure que la concentration croît, on trouve :

Normalité	Densité
1	1,0153
2	1,0299
3	1.0438
4	1,0577

Proposons-nous de chercher la densité d'une solution de bromure de calcium, trois fois normale; nous additionnons ensemble 0,0282 et 3 + 0,0370 qui représentent trois fois le module du calcium et trois fois le module de l'acide bromhydrique, et on obtient 0,1956 ; ajoutons à cette somme la densité connue 1,0438, point de départ, nous obtenons la densité cherchée du bromure de calcium.

On a constaté que d'autres propriétés des solutions salines sont ainsi aptes à être déduites par une méthode analogue à celle-ci.

En prenant comme point de départ une solution saline bien déterminée, on peut en déduire les propriétés des autres, en ajoutant aux déterminations origines, faites sur cette solution, des modules convenables.

Il est facile de conclure de ce qui précède qu'une substance, en se dissolvant dans l'eau subit une certaine modification. Il apparaît comme certain que la modification envisagée est d'ordre chimique plutôt que physique. Le solvant et le corps dissous s'influencent chimiquement l'un l'autre.

Nous allons voir maintenant qu'elle est la nature intime, quel est le mécanisme de cette influence réciproque, et à quelles importantes déductions elle a conduit.

Non seulement ces travaux ont jeté un jour nouveau sur le domaine des solutions mais ils ont eu une influence colossale sur tout le domaine chimique et ils ont servi à resserrer les liens existant entre les différents états de la matière, montrant que dans toutes ses manifestations celle-ci est une et obéit toujours à des lois que régissent des causes communes.

III. — La pression osmotique; application des lois de l'état gazeux aux solutions diluées

Nous venons de voir les grandes analogies qui existent entre l'état gazeux et l'état des substances en solutions diluées. Nous allons montrer maintenant qu'il ne s'agit pas seulement d'analogies, mais que les substances dissoutes obéissent aux mêmes lois générales que la matière à l'état gazeux ; ou, plus exactement, que les lois qui régissent l'état des solutions diluées sont les mêmes que les lois de l'état gazeux.

Nous avons vu ailleurs que les lois de l'état gazeux relient ensemble le volume, la pression et la température d'une même masse gazeuse ; il nous faut donc définir immédiatement ce que seront ces trois constantes dans le cas des solutions.

La température d'un corps dissous est évidemment la même que celle de sa solution ; son volume sera, comme dans le cas des gaz, le volume de la solution ; quant à sa pression, la définition demande à être accompagnée de quelques explications.

Nous savons que dans le cas des gaz, la pression que l'on envisage est celle que supportent les parois du vase renfermant les molécules gazeuses, et nous savons la mesurer directement.

Avec les substances dissoutes, il n'en est plus de même. Ici la pression exercée sur les parois du vase qui renferme la dissolution, n'est plus la pression de la substance dissoute, mais résulte du seul effet de la pesanteur. Il ne saurait donc pas y avoir d'analogie entre la pression d'un gaz, et la pression qu'une substance dissoute exerce sur les parois du vase qui la renferme.

Mais analysons d'un peu plus près le cas du corps dissous : nous avons deux pressions, celle du solvant, et celle de la substance dissoute ; cette dernière est la seule qui nous intéresse. Pour arriver à séparer ces deux pressions et à ne mesurer que celle qui nous intéresse, nous

n'avons qu'à analyser la marche à suivre, que nous connaisons, au cas d'un mélange de deux gaz.

Théoriquement, il suffirait d'éliminer un des gaz ; la pression finale serait la pression du gaz restant. et la différence entre la pression initiale et la pression finale : la pression du gaz disparu. Divers moyens pourraient être mis en œuvre pour atteindre ce but ; on peut supposer, entre autres, que l'on ait deux enceintes, l'une ne renfermant qu'un seul gaz, et l'autre renfermant le mélange gazeux à analyser physiquement, et supposons entre les deux enceintes une seule paroi semi-perméable, c'est-à-dire perméable à l'un des deux gaz seulement. Il est très évident que, dans ces conditions, le gaz diffusible passera de la première enceinte dans la seconde jusqu'au moment où sa propre pression sera identiquement la même des deux côtés de la paroi semi-perméable. Il est bien entendu que l'équilibre ne tient aucun compte de la pression de l'autre élément gazeux pour lequel la paroi est imperméable. Connaissant la pression dans l'enceinte ne renfermant qu'un gaz, il nous serait facile d'en déduire l'origine des pressions partielles dans l'enceinte primitive.

C'est là une conception toute théorique et l'expérience serait impossible à réaliser pratiquement avec un mélange gazeux, mais, c'est en utilisant ce principe qui lui sert de base, que nous allons pouvoir mettre en évidence chez les solutions, l'équivalence de la pression ou force élastique des gaz à la pression des molécules dissoutes, à laquelle on a donné le nom de *pression osmotique*, rappelant ainsi les phénomènes d'osmose qui servent à la mettre en évidence et à la déterminer. Supposons réalisée une paroi semi-perméable (fig. 8), et enfermons dans un vase entièrement clos par une telle enveloppe, une dissolution aqueuse d'un corps solide, du saccharose, par exemple, et immergeons cette enceinte close au sein de l'eau.

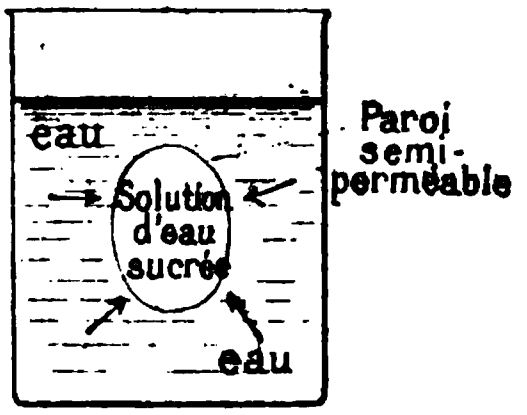


Fig. 8.

Si les parois semi-perméables sont perméables à l'eau, mais imperméables au sucre, l'eau tendra à prendre la même pression ou plus exactement, la même concentration dans les deux vases, et pénétrera du dehors au-dedans. On donne à l'excès de pression ainsi déterminée dans le vase semi-perméable, le nom de pression *osmotique*,

Il s'agit bien là d'une pression, car si on munit le système d'une tubulure et d'un piston, il est possible de calculer la pression qu'il

aurait fallu exercer sur le piston pour que le système reste en équilibre (fig. 9) (1).

Dans ce cas, la concentration du liquide n'aurait pas été modifiée. En outre, avec un semblable dispositif, on peut étudier le phénomène en faisant varier à volonté la pression exercée sur le piston. En augmentant celle-ci, on chasse une certaine quantité d'eau pure, et la concentration croît. En diminuant la pression, le phénomène inverse se produit et la concentration diminue.

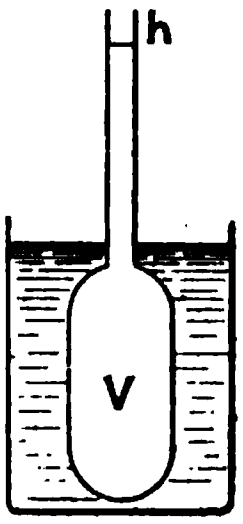


Fig. 9.

Il ne faut pas confondre les phénomènes moléculaires qui se rapportent à cette intéressante question, avec ceux qui constituent l'osmose ordinaire. La pression osmotique n'est pas du tout synonyme de force osmotique.

C'est aux molécules salines en dissolution que se rapporte l'expression de pression ou de tension osmotique, et cette expression a ici le même sens que celle qu'on lui donne dans le cas de molécules gazeuses.

On sait aujourd'hui réaliser des parois semi-perméables répondant aux conditions du problème. Elles ont été introduites dans la science par le physiologiste PFEFFER, et sont essentiellement constituées par des précipités chimiques, gélatineux et membraneux. Ajoutons une solution de ferrocyanure de potassium à une solution d'un sel de cuivre ; il se précipitera du ferrocyanure de cuivre brun chocolat, gélatineux. Si au lieu de mélanger brusquement les deux solutions, on opère de façon à les faire glisser doucement l'une sur l'autre comme on le ferait pour deux liquides de densité différente, il se forme à l'intersection des deux solutions, une fine membrane de ferrocyanure de cuivre et qui est imperméable aux deux solutions.

Une paroi obtenue de cette façon est certainement fragile et ne serait guère d'aucune utilité. PFEFFER a su la rendre applicable en pratique en la préparant de la façon suivante :

Il prend un vase de pile en faïence dégourdie (fig. 10), un vase poreux d'une pile BUNSEN, par exemple, soigneusement lavé aux acides et aux alcalis, puis bien rincé avec de l'eau distillée. Le vase, essuyé, et séché est rempli d'une solution de sulfate de cuivre à 3 pour cent, et dix minu-

(1) On a montré cet excès de pression dans la fig. 9 par une colonne d'eau de hauteur *h* ; V est supposé être le vase à paroi semi-perméable. La colonne d'eau *h* représente la pression osmotique.

tes après placé debout dans une solution au même titre de ferrocyanure de potassium. Les deux solutions pénètrent la paroi poreuse en sens inverse, et se rencontrent à peu près à mi-épaisseur, en formant un précipité gélatineux de ferrocyanure de cuivre, constituant une membrane semi-perméable très fragile, mais dont le maniement est facile, car elle se trouve protégée de part et d'autre, par un revêtement rigide de faïence qui permet de la manipuler aisément. Le vase ainsi constitué doit être lavé avec soin et essayé pour bien vérifier que la membrane semi-perméable n'offre aucune solution de continuité. Malgré son apparente facilité l'opération est délicate, et PFEFFER a montré qu'on n'obtient guère que 10 o/o de vases semi-perméables utilisables, dans un même lot.

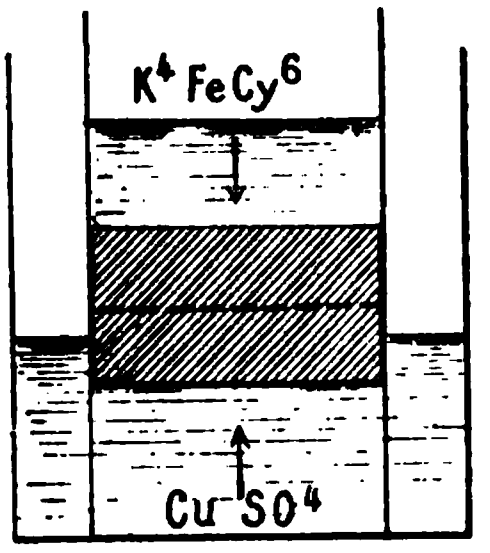


Fig. 10.

La propriété particulière de la paroi obtenue de cette façon, est la suivante : au lieu de se laisser traverser par l'eau et les solutions salines dans les deux sens, comme le vase poreux primitif, la paroi ainsi obtenue laisse bien encore passer l'eau pure, mais ne laisse plus passer la moindre quantité de matière saline. Si l'on vient à placer à l'intérieur d'un vase, réalisé suivant ce système, une solution de sucre de canne à 1 o/o et qu'on le plonge, après l'avoir fermé avec soin, et l'avoir muni d'un manomètre, dans de l'eau pure, on constate que de l'eau passe de l'extérieur vers l'intérieur, et vient accroître la pression intérieure (c'est le cas de la figure 9) ; le manomètre donne la mesure de cette pression qui est la pression osmotique, une fois l'équilibre établi. PFEFFER a trouvé ainsi qu'à 6°8 C. on obtient avec une solution de sucre à 1 o/o, une pression de 1/15 d'atmosphère, soit de 50 mm. de mercure. Il a montré en outre que les pressions obtenues sont proportionnelles à la concentration. Quant au rapport de la pression P à la concentration C, il est sensiblement constant, ce qui conduit à poser $P = C + K$.

Le tableau suivant est relatif au saccharose.

C.	P.	$\frac{P}{C}$
p. cent.		
1	53 5	535
2	1 016	508
2,74	1 518	554
4	2 082	521
6	3 075	513

La loi que nous trouvons ici est en tous points identiques à celle vue au cas des gaz, dont les forces élastiques sont proportionnelles aux densités, à températures constantes et égales.

Les cellules des végétaux offrent, grâce à la couche cuticulaire de leur protoplasma, des parois semi-perméables bien plus parfaites que celles que l'on peut faire artificiellement.

Hugo de Vriès, d'Amsterdam, s'est particulièrement appliqué à leur étude ; et il a montré qu'on peut remplacer le vase de Pfeffer, par de grandes cellules de *Bégonia* ou de *Fradescantia discolor*, dans certaines limites, tout au moins.

Avec ce dernier, notamment, les expériences sont faciles à faire et frappantes ; les cellules de nervures moyennes de la feuille de ce végétal, colorées en rouge violacé, apparaissent sous le microscope avec une forme hexagonale assez régulière. Elles renferment dans des sacs ou vésicules à parois minces, dits protoplastes, une solution saline composée de sels minéraux en proportion variable, de malate de chaux et de potasse, et enfin de glucose ; le tout correspondant à une concentration moyenne de 2 ou 3 pour cent et à une pression de 4 à 6 atmosphères.

Si l'on fait une coupe assez mince d'une de ces feuilles, et qu'après avoir fixé cette préparation sur le porte-objet permettant d'examiner l'ensemble au microscope, on mouille la préparation avec des solutions aqueuses d'un sel, à concentrations croissantes, il y a intervention de phénomènes moléculaires dus à la pression osmotique. Les cellules intactes prennent de l'eau aux solutions dont la pression osmotique est plus faible que la leur, et gonflent, mais elles se contractent, au contraire, pour les solutions d'un rang plus élevé dans la série, auxquelles elles cèdent de l'eau.

On voit alors le protoplasma se contracter (fig. 11) et il se contracte jusqu'au moment où, par perte d'eau, il a suffisamment élevé sa

propre pression osmotique, pour faire équilibre à la pression du liquide extérieur,

Le protoplasma dans ces conditions peut se contracter énormément, et ne tient plus aux parois cellulosiques que par des filaments linéaires. Cette méthode, tout imparfaite qu'elle peut sembler au premier abord, est précieuse comme moyen de comparaison.

En opérant avec de mêmes cellules et différentes solutions, elle permet de grouper celles-ci en solutions de même pression osmotique, solutions dites *isotoniques*. On prend comme mesure de comparaison le moment où la concentration provoque un commencement de contraction du protaplasma.

Fig. 11.

Remarquons ici, au passage, que l'état de fraîcheur et de rigidité de la plante, est dû à la turgescence, à la solidité de la cellule végétale et que cette turgescence, à son tour, est due à la pression intérieure qu'exerce sur la cellule le protoplaste qu'elle contient. C'est pourquoi une plante fanée reprend son état primitif si on lui donne de l'eau à temps. Mais la plante morte ne se gonfle plus, car son protoplaste a perdu sa qualité capitale de retenir les substances dissoutes et de ne permettre qu'à l'eau seule de traverser ses parois. Il ne peut plus y avoir de pression osmotique extérieure.

La pression osmotique, dans les cellules vivantes est un phénomène

très important. Sa connaissance a conduit HUGO DE VRIÈS à d'importantes conclusions que nous n'avons pas à examiner ici dans leurs conséquences biologiques. HAMBURGER a cherché à faire servir les globules rouges du sang au même office, et il a imaginé une méthode de détermination des coefficients isotoniques, très simple et qui peut rendre de très grands services. Le principe en est le suivant : versons 20 centimètres cubes d'une solution de nitrate de potassium à des concentrations variées, par exemple 0,94; 0,96 ; 0,98 ; 1 ; 1,02 ; 1,04 ; 1,06; 1,08 ; 1,1 pour cent, dans une série d'éprouvettes et ajoutons-y 5 gouttes de sang de bœuf défibriné ; agitons et laissons reposer. On constate que dans les premières éprouvettes les globules rouges se sont séparées sans communiquer aucune coloration au liquide surnageant, tandis que dans les autres le liquide a pris une teinte rouge.

Il est facile de déterminer, pour d'autres sels, les limites entre lesquelles ce phénomène a lieu. Il correspond à des concentrations isotoniques. C'est, on le voit, extrêmement simple. Ces données peuvent être faites avec un sang quelconque, bien entendu. Ces phénomènes ont en outre de leur importance purement chimique, une importance physiologique magistrale. Le tableau ci-joint renferme quelques coefficients isotoniques déterminés par DE VRIÈS :

Substances dissoutes	Coefficients isotoniques
Chlorure de potassium	1,81
Chlorure d'ammonium.	1,82
Chlorure de lithium	1,92
Chlorure de magnésium	2,8 — 2,3
Nitrate de calcium	2,48
Sulfate de magnésie	1,2 — 1,4
Ferrocyanure de potassium	3,09
Ferricyanure de potassium	6,02
Émétique.	1,02
Sel de Seignette	2,47

Etudions maintenant les lois propres à ce phénomène et sa cause. Nous savons que la pression exercée par un gaz provient, suivant MARIOTTE et CLAUSIUS, du choc des molécules gazeuses contre les parois du vase qui renferme le gaz. Nous avons montré ailleurs que c'est précisément en raison de ce fait que la pression doit être sensiblement proportionnelle à la concentration ; c'est-à-dire que si on a une masse gazeuse donnée sous une pression donnée, et qu'on vienne à

réduire par compression son volume primitif de moitié, la pression augmente du double, parce que le même nombre de molécules exerçant des chocs sur une paroi deux fois plus petite, y développe une pression deux fois plus grande, suivant la loi de MARIOTTE.

VAN T'HOFF, attribue la pression osmotique à une cause analogue au choc des molécules dissoutes, contre les parois imperméables pour elles, du vase semi-perméable, qui contient la solution. On peut aussi admettre que les particules dissoutes exercent une attraction qui amène du dehors au dedans une certaine quantité de liquide, jusqu'à ce que les effets de cette attraction soient neutralisés par la pression intérieure qui en résulte. Et dans ce cas, la grandeur de l'effet, et, par suite de la pression qui l'équilibre, seront proportionnelles au nombre de molécules contenues dans l'unité de volume. Si la pression est due, dans le liquide comme dans le gaz, au choc des molécules contre les parois, ces molécules développent dans le liquide, exactement la même pression en atmosphères qu'elles développeraient si on les gazéifiait dans le même espace. Une molécule-gramme d'acide chlorhydrique, soit 36 gr. 5, enfermée dans une capacité de 1 litre, développe 22 atmosphères de pression osmotique, la formule de l'état gazeux étant, comme nous l'avons vu plus haut :

$$PV = RT$$

La même formule et la même constante R seraient applicables au cas des liquides et nous pourrons appliquer intégralement la loi de MARIOTTE à l'état liquide. Il nous suffira de la mettre sous la forme suivante :

Loi de Mariotte appliquée à l'état liquide : *La pression osmotique croît proportionnellement à la température absolue T à concentration constante.*

Les expériences de vérification ont été faites par un grand nombre de savants, et en particulier par PFEFFER, de VRIÈS, DONDERS et SORET. Voici quelques expériences de PFEFFER :

	T	P mesurée	P calculée
Solution de saccharose à 1 o/o	320	544	
	14,15	510	512
	36	567	
	15,5	520,5	529

	T	P mesurée	P calculée
Solution de sulfate de soude à 1 o/o	36	1,564	
	13,3	1,4316	— 1,443
	37,3	983	
	13,8	908	— 907

Les expériences de Donders ont porté sur les globules sanguins dont il s'est servi, identiquement comme l'avaient fait de Vriès et Pflugger, pour les cellules végétales, et il a montré que les concentrations isotomiques sont les mêmes à 0° et à 34° dans le cas de divers composés salins.

Soret a montré que dans une colonne liquide à différentes températures, les différentes tranches sont en équilibre quand elles ont même concentration isotomique, c'est-à-dire même pression osmotique. Il est bien évident que ceci ne peut être que si les différentes couches liquides considérées ont même concentration saline. Soret a montré que dans le cas du sulfate de cuivre, l'équilibre est obtenu à 20° pour une concentration de 29,87 o/o et à 80° pour une concentration de 23,87 o/o. Quelle pourrait être l'importance pratique de la connaissance des pressions osmotiques? En appliquant la loi de Gay-Lussac au cas précédent on trouve qu'à 80° la concentration devrait être de 23,8. Il y a donc un accord presque parfait entre les données expérimentales et celles qu'on peut déduire du calcul. Cette proportionnalité entre la pression osmotique et la température absolue à concentration constante peut se démontrer mathématiquement. On trouve, en suivant cette voie, que le rapport est :

$$\frac{P}{T} = \text{constante}$$

Ceci nous montre qu'on peut appliquer aux solutions les lois de Mariotte et de Gay-Lussac en y substituant les pressions osmotiques aux pressions gazeuses; il y a cependant à cela une restriction rigoureuse : *il faut que les solutions soient diluées*, condition indispensable pour qu'on puisse négliger les actions mutuelles des molécules dissoutes. Dans ce cas la formule générale de l'état gazeux.

$$PV = RT$$

est applicable avec toutes ses conséquences. On remplace P, pression gazeuse, par π pression osmotique ; RT demeure constant.

Pour calculer la valeur de R il suffit de représenter par V le volume occupé par une molécule dissoute. Si on exprime les molécules en

kilo-molécules la pression est exprimée en kilogrammes par mètre carré. R a alors la même valeur que dans le cas de gaz :

$$R = 845{,}05:$$

Et comme dans le cas de gaz on peut mettre la formule sous la forme :

$$PV = 2\varepsilon T.$$

en appelant ε le travail équivalent à une calorie.

Pfeffer a vérifié l'exactitude des conclusions précédentes. Il a comparé pour cela la pression osmotique d'une solution de saccharose à 1 o/o à la pression de l'hydrogène. La masse moléculaire du sucre étant de 342 ; cent centimètres cubes d'une solution à 1 o/o, représentent $\frac{1}{342}$ de molécule, il nous faut donc prendre $\frac{2}{342}$ grammes d'hydrogène pour le même volume de 100 centimetres cubes. On trouve facilement que la pression exercée par une telle masse d'hydrogène est de 0,649 à zéro degré. Pfeffer a montré qu'à cette même température la pression osmotique de la solution de saccharose est de 0,648 ; il y a donc égalité entre la pression osmotique et la pression gazeuse, et cette égalité se poursuit tout le long de l'échelle thermométrique.

Les données qui précèdent vont nous permettre de calculer la force qu'il faut dépenser pour dissoudre une molécule-gramme de façon à obtenir une solution saturée quelconque.

Soit un cylindre plein d'eau, et dans lequel se meut un piston semi-perméable, disposons le corps à dissoudre au fond du cylindre, soit Πo la pression osmotique de la solution saturée, V son volume et Vo le volume de la substance solide. La solution saturée obtenue, c'est-à-dire le corps solide dissout, il aura fallu que le piston donne passage à un volume $V - Vo$ d'eau, le travail effectué sera donc $\Pi(V - Vo)$. Mais si V est très grand vis-à-vis de Vo, c'est-à-dire si le corps choisi est très peu soluble, on peut négliger Vo devant V et écrire :

$$T = \Pi V.$$

Soit p la tension et Vo le volume de cette molécule-gramme, mise sous forme de vapeur saturée, le travail effectué pour parvenir à ce résultat sera :

$$T = p\ Vo.$$

Il est manifeste d'après ce qui précède que :

$$\Pi V = p.\ V_1 = P$$

En appelant P la pression exercée par 1 gramme-molécule dans l'unité de volume, on trouve facilement par le calcul que cette pression est de 22 atmosphères 35.

On voit donc que le travail de dissolution est proportionnel au nombre de molécules à dissoudre dans l'unité de volume.

Un grand nombre de corps, et en particulier la grande généralité des substances salines échappent à cette loi.

Si l'on cherche à appliquer la formule générale de l'état gazeux à ces substances, on remarque qu'il est nécessaire de faire intervenir chaque fois un nouveau facteur *i* qui varie d'un corps à l'autre.

La formule générale:

$$PV = RT = 2T\varepsilon$$

cesse d'être vraie, et doit être remplacée par la formule :

$$PV = iRT = 2iT\varepsilon$$

Quant au coefficient, *i* sa valeur peut être obtenue en comparant les résultats du calcul aux données expérimentales. Nous allons voir quelle est la cause de l'intervention de ce facteur nouveau; disons immédiatement qu'il indique dans la solution un nombre de particules ou molécules, plus grand que celui qu'on y a réellement mis, et cela résulte de ce qu'il y a eu dissociation de la substance dissoute.

IV. — Vue générale sur la théorie moderne des solutions ; hypothèse d'Arhénius

A l'hypothèse des atomes que nous avons vue dans les premiers chapitres de ce volume, un savant suédois, Swante Arhénius, a ajouté, dans ces dernières années, une conception nouvelle. tirée de certaines considérations électrolytiques : celle des *ions*. Il existe deux grandes classes de composés chimiques ; ceux qui, en solution ne laissent pas passer le courant, et ceux qui le laissent passer.

On a donné aux premiers le nom de *non électrolytes*, et aux seconds celui d'*électrolytes*. Pour expliquer ces faits, Arhénius suppose que dans la solution aqueuse d'un électrolyte, les molécules salines ne sont plus dans leur état normal, mais se sont dissociées plus ou moins complètement en *ions*.

Cette dissociation, sous l'influence du dissolvant, aurait pour but de scinder les molécules, absolument comme le ferait un courant

électrique passant à travers la dissolution, passage toujours lié à un transport de matière ; considérons par exemple une solution étendue de nitrate de soude ; nous admettrons que la masse du dissolvant agit sur les molécules et les écartèle en quelque sorte, pour les séparer en un ion Na, qui se trouverait chargé naturellement d'électricité positive, et en un ion négatif NO^3 chargé d'électricité négative. Le sulfate de nickel, dans le même ordre d'idée, et tous les sels, pourraient être de la sortes dissociés en *ions* négatifs et en *ions* positifs. Nous pouvons donc dire, que dans une combinaison, une certaine tension retient les atomes, mais que les molécules disséminées dans une grande masse d'eau, subissent l'effet d'une certaine tension élastique, qui provoque la dissociation de la combinaison.

Evidemment cette conclusion surprend au premier abord et l'on peut se demander, si réellement nous devons considérer une dissolution saline, comme tenant en suspension sous une forme soluble, un métal, et parfois un gaz, ou tout au moins un radical instable dans les conditions ordinaires.

L'école d'Arrhénius, qui comprend aujourd'hui la majorité du monde savant, admet que ces ions existent en solution sous une forme particulière qu'on ne saurait comparer dans aucun cas avec celle qui nous est familière. D'abord, les éléments que nous connaissons ne se présentent pas à nous sous leur forme d'atomes libres, mais bien sous une forme atomique complexe. D'autre part l'*ion* serait un atome enveloppé d'une atmosphère d'énergie, d'une charge d'électricité qui lui est propre et qui le rendrait attirable par une anode ou une cathode. Les quantités d'énergie fixées sur les ions seraient égales mais de signe contraire.

Nous verrons d'ailleurs que le fait d'une dissociation moléculaire en ion, se vérifie dans une foule de circonstances. Seulement il faut bien remarquer que le coefficient de dissociation varie d'un sel à l'autre, et suivant la dilution de la solution envisagée ; et qu'en général dans une solution il existe à la fois des molécules dissociés et d'autres qui ne le sont pas. On comprend évidemment que toute propriété additive d'une solution, doit se trouver modifiée de ce fait ; et nous avons vue précisément, tout à l'heure, que dans le cas des pressions osmotiques, la formule générale de l'état gazeux n'était applicable qu'à la condition de faire intervenir dans le second membre un certain coefficient i. Mais dans tout ce qui a eu trait à ces pressions osmotiques nous avons compté avec des molécules, et nous avons vu que la pression, trouvant son origine dans des chocs sur les parois

rigides du vase qui renferme la solution, était fonction du nombre de ces molécules, ou particules solides, douées de mouvement. Il est bien évident, *a priori*, que si du fait de la dissociation ionique on augmente le nombre de particules, la loi vraie dans le cas des molécules intactes, cesse de l'être pour les molécules dissociées, la dissociation ayant augmenté le nombre de particules libres. Ainsi, supposons que nous ayons dissous m molécules de chlorure de potassium dans un volume v d'eau, sans dissociation ; la pression osmotique serait m fois celle correspondant à une molécule, mais s'il y a dissociation, et si sur m molécules il y en a $\frac{m}{2}$ de dissociées, le nombre des parties agissant chacune comme une molécule sera :

$\frac{m}{2}$ molécules non dissociées

$\frac{m}{2}$ ions de potassium

$\frac{m}{2}$ ions de chlore

soit, en tout :

$\frac{3m}{2}$ ou $1{,}5 \times m$.

particules et la pression osmotique correspondante serait 1,5 fois plus grande. C'est une vue théorique que l'expérience a vérifiée entièrement.

V. — Point de congélation des solutions ; cryoscopie

On sait depuis longtemps que la température de congélation d'une solution est inférieure à la température de congélation de son solvant. Ce fait a été observé par un grand nombre d'expérimentateurs, particulièrement par Blagden, Despretz, Rudorf et de Coppet. Raoult en a montré la grande généralité en expérimentant avec un grand nombre de solvants organiques de sorte qu'on peut formuler le principe suivant : *Tout corps, en se dissolvant dans un composé défini liquide, capable de se solidifier, en abaisse le point de solidification.*

D'autre part, nous montrons ailleurs que, dans ce cas, le corps solide qui prend naissance est de la glace pure du solvant.

C'est, en effet, le principe de la méthode de congélations fraction-

nées, aujourd'hui bien connue des chimistes, et qui permet d'obtenir dans un grand état de pureté, divers corps liquides.

On constate d'autre part, facilement, que l'abaissement du point de congélation dépend de la concentration de la solution. Nous montrerons plus loin, qu'on appelle concentration d'une solution, le poids P du corps dissous dans 100 grammes du dissolvant. Une solution est donc caractérisée par sa concentration P et l'abaissement C de son point de congélation. Il y a là le principe d'une méthode d'analyse qui serait certainement susceptible de rendre de très grands services, par les indications très étendues qu'elle est capable de donner.

On donne le nom d'*abaissement spécifique* de congélation au rapport $\frac{C}{P}$. L'étude de ces solutions a été faite d'une façon très parfaite par un grand nombre de savants, parmi lesquels BLAGDEN, DESPRETZ. ROSETTI, DE COPPET, GUTHRIE, RAOULT, etc., se placent au premier rang.

Les solutions, au point de vue de leur point de congélation, doivent être distinguées en solutions diluées et solutions concentrées ; suivant l'un ou l'autre cas, elles se comportent tout différemment.

C'est M. RAOULT qui a le premier mis en évidence les fait qui appellent cette distinction. En étudiant les courbes des coefficients d'abaissement apparent des divers composés dissous dans l'eau, à des concentrations croissantes, il a remarqué que ces courbes ont toutes, plus ou moins, la même forme générale. Elles ressemblent à des arcs d'hyperbole tournant leur convexité du côté de l'axe des abscisses, et présentent deux parties distinctes, une première partie qui est curviligne, et une seconde qui est sensiblement rectiligne. Cette forme indique que le coefficient d'abaissement apparent $\frac{C}{P}$, après avoir subi une diminution exceptionnellement rapide, par suite de l'accroissement du degré de concentration, devient constant, ou varie suivant une loi simple. Ceci nous conduit à admettre que le corps dissous est partiellement décomposé quand les dissolutions sont très étendues, et qu'il se reconstitue graduellement quand elles deviennent plus concentrées. A partir d'un certain degré de concentration, le corps dissous cesse, en général, d'être décomposé, et la ligne qui traduit le coefficient d'abaissement apparent se confond sensiblement avec une droite.

Ce que nous savons déjà de la dissociation ionique, nous permet d'expliquer facilement ce phénomène. D'autre part, il arrive souvent qu'avec des concentrations élevées, il se forme des combinaisons

moléculaires entre le solvant et le corps dissous ; il sera montré ailleurs que les solutions, dans les solvants ordinaires donnent deux courbes de solubilité distinctes. L'une est la courbe de solubilité ordinaire qui correspond à la dissolution saturée du corps dissous, l'autre au contraire, correspond à la dissolution saturée du solvant. Ces deux courbes se recontrent à un point qui correspond au point eutechtique (voir plus loin).

Quant aux solutions diluées, leur domaine est celui de la *cryoscopie*.

En *cryoscopie*, on s'attache uniquement à déterminer le point de congélation commençant des dissolutions étendues ; on utilise à cet effet de petits appareils dits cryoscopes, construits de telle sorte qu'on puisse y introduire un volume connu de solution à cryoscoper, et abaisser suffisamment sa température pour y provoquer un commencement de congélation. Il doit se faire quelques cristaux de glace seulement.

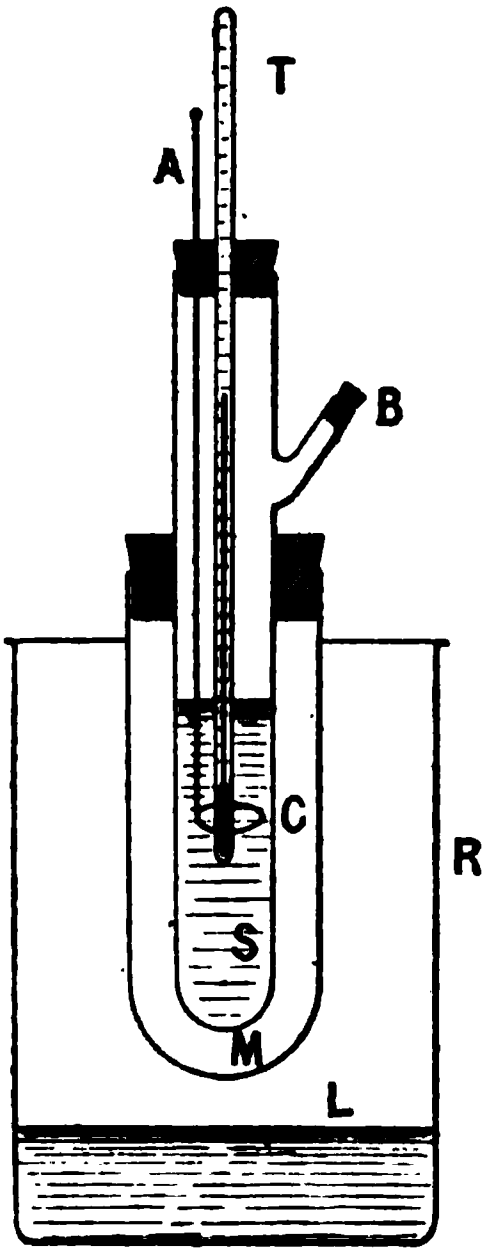


Fig. 12.

L'un des plus pratiques de ces appareils, et d'emploi courant dans les laboratoires de chimie, est celui de Beckmann (fig. 12). Il comprend un vase de verre ou de métal A, dans lequel se trouve un liquide ou un mélange réfrigérant, dont la température doit être au plus de 2 à 5° inférieure à celle de la congélation de la solution. B est un tube laboratoire assez gros et qui peut être maintenu au-dessus de A, dans lequel il plonge. C, est un autre tube laboratoire en verre à parois assez épaisses pour être résistantes, et qui porte un thermomètre et un agitateur, formé d'un gros fil de platine ou de laiton ; il est en outre muni, aux deux tiers environ de sa hauteur, d'une tubulure latérale soudée et inclinée de bas en haut. C'est dans ce tube que se met le solvant devant servir à l'expérience cryoscopique. On donne le nom d'abaissement du point de congélation ou de dépression cryoscopique, à la différence existant entre le point de congélation de la solution solvant et le point de congélation du mélange. Les thermomètres cryoscopiques doivent donner le cinquantième de degré ; ce sont des thermomètres spéciaux à zéro variable à volonté, dits méta-statiques.

Voici maintenant comment on opère :

On détermine au préalable le point de congélation de la solution solvant, puis ensuite le point de congélation du mélange.

1° *Détermination du point de congélation du liquide pur.* — On introduit dans le tube cryoscopique, un poids connu du solvant, déterminé par une double pesée, et l'ensemble de l'appareil cryoscopique est porté dans le mélange réfrigérant de façon à refroidir progressivement et lentement le liquide, qu'on agite de temps en temps. On attend que le solvant ait dépassé de quelques degrés son point de congélation, connu approximativement par une première détermination. On agite alors vivement, et si la congélation est difficile à obtenir, on amorce celle-ci. Pour cela il suffit de sortir le bouchon de la tubulure, de relever l'agitateur et de le toucher avec une baguette de verre portant quelques fragments de la glace qui doit se former. On descend ensuite l'agitateur dans le liquide, et l'état métastable de celui-ci cesse aussitôt. On agite, le thermomètre monte aussitôt et se fixe en un point où il doit demeurer quelques minutes. Ce point est le point de congélation du solvant. Soit θ l'indication du thermomètre. On fait en général deux déterminations successives.

2° *Détermination du point cryoscopique.* — Ceci fait, on sort le tube cryoscopique du mélange réfrigérant, on le réchauffe légèrement en le prenant quelques instants dans la main et on y introduit un poids déterminé de la substance à expérimenter, et on agite jusqu'à dissolution complète. Si le corps est liquide on l'introduit à l'aide d'une pipette de forme particulière qui permet de le peser aisément. On prend le point de congélation comme on l'a fait dans le cas du solvant pur, soit θ' l'indication du thermomètre :

$$\theta^0 - \theta'^0 = Ci$$

Ci, étant l'abaissement du point de congélation ; souvent on ne se contente pas d'une seule détermination ; on retire le tube laboratoire, on le réchauffe et on y ajoute une nouvelle quantité de substance et on prend le nouveau point de congélation. On vérifie ainsi ce que nous avons précédemment dit, savoir, que le point de congélation varie avec la concentration.

Loi de Blagden. — Blagden, qui est le premier à avoir constaté le fait avec certitude, l'a mis sous forme d'une loi-principe, qui est la suivante : *L'abaissement spécifique est une quantité constante, ce qu'on peut exprimer en disant que l'abaissement du point de con-*

gélation est proportionnel au poids du corps dissous dans une quantité constante de dissolvant.

La loi de Blagden est assez générale et se trouve convenablement vérifiée par l'expérience, si l'on a soin d'interpréter convenablement certains résultats qui ne se prêtent pas à une vérification directe. Elle se vérifie mieux avec les solvants organiques, benzène, toluène, acide acétique, bibromure d'éthylène, qu'avec l'eau ; avec ce solvant, la vérification est moins exacte par suite de la formation d'hydrates ; les sels susceptibles de donner des hydrates ne suivent pas du tout la loi de Blagden ; dans ce cas, les données ne devant pas être rapportées au corps anhydre, mais à l'hydrate ou aux hydrates, qui peuvent prendre naissance et que l'on ne connaît pas toujours.

Prenons un sel ne suivant pas la loi, le chlorure de calcium, par exemple ; et supposons qu'il se fasse un hydrate $M_1 x H^2O$. Si le chlorure de calcium n'avait pas donné d'hydrate, on aurait pu définir la solution en considérant seulement le poids P du chlorure de calcium dissous dans 100 parties du solvant, l'eau, en l'espèce.

Mais si le poids P primitif se transforme en un hydrate, P est augmenté de la quantité d'eau qu'il fixe et la masse du solvant est diminuée du même coup. Soit P_1 le poids du corps et M_1 son poids moléculaire ; admettons qu'il se forme la combinaison $M_1 x H^2O$ pour le poids moléculaire M_1. Si M_1 prend $x H^2O$, soit $x 18$, 1 gramme en prendra $\frac{x18}{M_1}$ et le poids P que nous avons mis en jeu, fixera $\frac{18 x P_1}{M_1}$. Ce poids P, étant dissous au début dans 100 grammes d'eau, il en prend $\frac{18 x P_1}{M}$, il en reste donc $100 - \frac{18 x P_1}{M_1}$ agissant comme solvant. Le poids de la substance hydratée est devenu :

$$\left(\frac{M_1 + 18x}{M_1}\right) P_1$$

expression qui peut être écrite :

$$M_1 + \frac{18 x P_1}{M_1}$$

On a donc pour P, une nouvelle valeur P'_1 qui est donnée par la relation :

$$P_1' = \frac{\left(\frac{M_1 + 18x}{M}\right) P_1 \times 100}{100 - \frac{18 P x}{M}}$$

soit :

$$P_1' = \frac{(M_1 + 18x)\, P_1 \times 100}{100\, M_1 - 18\, P_1 x}$$

Il est bien évident que la solution ainsi obtenue a un point de congélation C, indépendant de la définition de P, mais qui peut nous aiguiller vers l'une ou l'autre valeur P ou P_1'. Il suffit de comparer entre eux les résultats obtenus expérimentalement.

F. M. Raoult, dont le nom est intimement lié à l'étude des solutions et de leurs propriétés a introduit dans l'étude de la cryoscopie une donnée nouvelle, celle de l'*abaissement moléculaire*. Celui-ci est égal au produit de l'abaissement spécifique par le poids moléculaire. Il est donc représenté par l'expression :

$$Am = \frac{CM}{P}$$

Si l'on admet la loi de Blagden, C, est l'abaissement produit par le poids moléculaire M du corps, dissous dans 100 grammes de solvant.

Nous allons étudier les propriétés de l'abaissement moléculaire et voir un peu à quelles conséquences il peut nous conduire.

Supposons que nous ayons d'abord affaire à des solutions aqueuses; ce sont les plus compliquées, mais aussi celles qui donnent le résultat le plus intéressant.

M. de Coppet, d'abord, a montré que les sels de même constitution dissous dans l'eau, possédent à peu près le même abaissement moléculaire réel. C'est là le premier indice d'une loi beaucoup plus générale mise en évidence par Raoult et qui consiste à dire que dans un même solvant les abaissements moléculaires des différents corps se groupent autour d'un nombre très limité de valeurs ; enfin, les expériences de Raoult l'ont conduit à déclarer que l'abaissement moléculaire réel d'un sel à acide fort, monobasique ou bibasique, est la somme des abaissements moléculaires des radicaux électro-positifs et électro-négatifs dont la théorie électro-chimique y suppose l'existence. La théorie de la dissociation ionique nous permet d'expliquer plus facilement le phénomène. Nous diviserons à ce point de vue les espèces chimiques en trois groupes.

1er *Cas*. — Le corps que l'on cryoscope n'est pas un électrolyte ; c'est une matière organique proprement dite. L'expérience montre que pour de telles substances, l'abaissement moléculaire est une quantité constante, quel que soit le corps considéré, et cette valeur constante est sensiblement égale à 18,5.

2e *Cas.* — Les corps qui ne conduisent que faiblement le courant électrique. C'est le cas d'un grand nombre d'acides et de bases organiques faibles. Pour ces corps, également, l'abaissement est sensiblement égal à 18,5, quoique s'approchant davantage de 20.

3e *Cas.* — Il comprend les corps qui sont de vrais électrolytes ; parmi eux il convient de signaler les acides et les bases fortes et leurs sels. Pour ces corps, l'abaissement moléculaire s'élève beaucoup, et oscille entre 35 et 50 suivant la basicité de la base considérés.

La raison d'être de cet état de choses se trouve tout entière contenue dans le paragraphe précédent relatif aux théories modernes des solutions, aux ions. Nous avons vu que certaines substances salines dissoutes dans l'eau se dissocient en particules, et que ce sont ces particules qui, quand un courant électrique traverse une solution transportent le courant. Prenons du chlorure de sodium dissous dans l'eau ; il donne deux ions, un ion sodium, et un ion chlore.

$$Na/Cl$$

On dit que l'ion sodium est un ion positif, car dans le cas d'une électrolyse du chlorure de sodium, c'est lui qui irait au pôle négatif ; on lui donne encore le nom de cathion pour rappeler ce fait ; l'ion chlore est un ion négatif, ou anion, il va au pôle positif dans le cas d'une électrolyse. Nous verrons ailleurs, que, quand il n'existe pas d'ions dans une solution, le courant électrique ne peut pas y circuler.

L'expérience a montré que dans les corps électrolytes vrais, il existe des ions en abondance, et que les corps qui répondent à cette condition sont totalement dissociés en leurs ions composants. Dans les demi-électrolytes il n'y a que quelques ions, et dans les non électrolytes, il n'y a pas d'ions du tout.

Admettons qu'on formule maintenant *a priori* la règle suivante : *L'abaissement cryoscopique est dû aux particules dissoutes, et est proportionnel au nombre de ces particules, molécules intactes ou ions.* Dès cet instant, toutes les remarques que nous avons faites au sujet de l'abaissement moléculaire trouvent une explication satisfaisante. Considérons un non électrolyte, et faisons-en une solution normale ; par définition, elle ne contient qu'une molécule, une seule particule. Déterminons l'abaissement moléculaire $\frac{CM}{P}$, il nous donne 19 comme résultat. Cet abaissement est donc caractéristique d'une solution qui renferme une seule molécule ou mieux une seule particule, et nous devons nous attendre à ce que tous les corps non électrolytes, c'est-

à-dire non dissociables, nous donnent ce même nombre, puisqu'il caractérise une seule particule.

Considérons maintenant un demi-électrolyte ; il conduit légèrement le courant et nous avons vu que cela tient à ce qu'il est très peu dissocié. Donc, cette dissociation n'influe qu'insensiblement sur le nombre de particules dissoutes, trop faiblement pour qu'il puisse y avoir répercussion notable sur l'abaissement moléculaire. C'est le cas où $\frac{CM}{p}$ conduit à un chiffre voisin de 20.

Quant aux électrolytes ils sont bons conducteurs, c'est donc qu'ils sont fortement dissociés ; étant presque complètement dissociés, le nombre de particules dissoutes se trouve doublé ou triplé, suivant la valeur de l'acide du sel. Le sel d'un acide monovalvant, tel le chlorure de potassium, donnera deux ions ; le sel d'un acide bivalent, tel le sulfate de sodium donnera trois ions, un anion complexe SO^4 et deux cathions Na ; dans ces conditions. il y a forte élévation de l'abaissement moléculaire.

Les vérifications du principe *a priori* que nous avons formulé plus haut, sont abondantes ; il suffit de faire des mesures et de les comparer aux données électrolytiques. Il y a même des vérifications quantitatives ; ainsi, nous avons montré que le nombre 18.5 caractérise une solution moléculaire, non électrolyte, c'est-à-dire, ne contenant qu'une seule particule. Prenons maintenant un électrolyte, le chlorure de potassium de tout à l'heure. et cherchons quel est l'abaissement moléculaire qu'il est susceptible de donner. Si l'on opère sur des solutions extrêmement concentrées, on observe un abaissement moléculaire sensiblement voisin de 18.5, quoique cependant toujours plus élevé. A mesure que la dilution croît, l'abaissement moléculaire croît aussi et se fixe rapidement à un maximum voisin de 37. Ce nombre témoigne qu'il existe en solution deux particules. Mais, considérons un sel susceptible de se dédoubler en plus de deux ions, le sulfate de sodium par exemple, ou bien le chlorure de baryum, ou encore un acide bivalent, tel que l'acide sulfurique. Par dissociation ionique une molécule d'un tel corps donne, dans le cas du sulfate de sodium, deux cathions sodium et un anion SO^4. Chacune de ces molécules se dédouble de la sorte en trois particules, ou trois ions. On conçoit donc que ces particules puissent amener un abaissement moléculaire limite égal à 18.5×3. En pratique, ce nombre n'est jamais atteint, car jamais la dissociation ne devient aussi forte, mais on tend toujours vers cette limite maximum. On voit donc, qu'en gros, toutes les conclusions de la théorie de l'ionisation se trouvent

vérifiées par l'expérience. Et l'on peut admettre que dans les solutions aqueuses il existe trois catégories de corps, comme nous l'avons précédemment indiqué.

Qui dit dissociation, dit équilibre ; et qui dit équilibre, sous-entend l'existence d'un quotient d'équilibre, ici d'un coefficient de dissociation ionique, que nous appellerons coefficient d'ionisation, et qui représente la fraction moléculaire dissociée; c'est donc un nombre compris entre zéro et l'unité ; zéro étant l'indice d'une non ionisation, et l'unité celui d'une ionisation totale.

Comme nous l'avons généralement fait jusqu'ici, nous continuerons à représenter la concentration d'une solution par le nombre de molécules dissociées dans un litre du solvant. Dans ce cas, l'abaissement moléculaire est de $1^{0}9$ par molécule non dissociable; soit C l'abaissement moléculaire donné par n molécule d'un corps A dans les mêmes conditions, nous allons chercher à établir le coefficient d'ionisation x. Opérons sur une seule molécule. La dissociation effectuée, il reste $1-x$ molécules non dissociées, et si nous représentons par α le nombre d'ions que donne la molécule en se dissociant, il y aura αx ions et le nombre total des particules en solution sera $(1-x+\alpha x)$ soit encore $[1+(\alpha-1)x]$.

Pour savoir ce qui advient dans le cas de n molécules donnant un abaissement moléculaire C, il suffit d'appliquer ces résultats, et nous pouvons dresser le tableau suivant qui résume l'ensemble des faits au cas de 1 et de n molécules.

Nombre de molécules grammes	Molécules ionisées	Molécules non ionisées	Nombre d'ions	Nombre total de particules
1	x	$1=x$	αx	$1+(\alpha-1)x$
n	nx	$n(i-x)$	$\alpha x n$	$n[1+(\alpha-1)]x$

Il suffit d'appliquer ici le principe *a priori*, dont nous avons montré l'exactitude expérimentale. Nous sommes en droit d'écrire :

$$n\,[i + (\alpha - i)\,x]\;1.9 = \mathrm{C}.$$

d'où l'on tire la valeur de x avec facilité. L'on connaît, en effet, la valeur de α qui correspond au nombre d'ions que peut donner le corps en se dissociant, quant à n on le connaît également *a priori*.

Cryoscopie dans les solvants autres que l'eau. — Les solvants autres que l'eau utilisés en cryoscopie sont des solvants organiques pour la plupart. Ils ont été utilisés en premier lieu par RAOULT. Les seuls d'usage courant sont le benzène et l'acide acétique glacial. On opère avec eux comme avec l'eau ; mais l'étude de la cryoscopie présente dans ce cas moins de difficultés. La seule qu'on y rencontre, c'est que si l'on veut traduire en une représentation graphique le résultat de la formule :

$$\mathrm{K} = \frac{\mathrm{MC}}{\mathrm{P}}$$

on obtient non une droite, mais une courbe, et pour choisir entre les poids moléculaires variables qui résultent de cette formule, il est indispensable de poursuivre la courbe jusqu'à son origine. On prolonge la courbe à la main, jusqu'au moment où l'on vient couper l'axe des M, et par convention, on adopte le poids moléculaire qui correspond à ce point d'intersection.

Si la concentration est grande on peut avoir des doublements moléculaires. Ces molécules doubles se forment d'autant plus facilement que la concentration est plus grande. Le poids moléculaire obtenu à l'origine est celui qui correspond à une dilution infiniment grande. La loi de variation de la constante des solvants avec la température est donnée par la formule :

$$\mathrm{K} = \frac{0.02\,\mathrm{T}^2}{4}$$

où T est la température absolue de fusion du solvant, et L sa chaleur latente de fusion.

Cette formule est très importante, elle nous donne d'abord la valeur de la constante K, puis ensuite la chaleur de fusion L.

Avec l'acide acétique employé comme solvant, les abaissements moléculaires de tous les composés organiques, ont une valeur voisine de 39. Dans la benzine, les phénols, les alcools et les acides, donnent un

abaissement voisin de 25 ; tous les autres composés organiques et les chlorures minéraux, donnent un abaissement de 49.

Applications des propriétés cryoscopiques. — On peut appliquer les donnécs qui précèdent à la résolution de quelques intéressants problèmes d'équilibres chimiques. Demandons-nous, notamment, étant donné un mélange dè deux sels, d'un acide et d'un sel, quelle est la nature du sel qui intervient.

On a constaté que l'analogie des gaz et des vapeurs se poursuit plus loin encore que nous ne l'avons vu pour la pression osmotique, et nous retrouvons, en cryoscopie aux termes près. une loi analogue à celle du mélange de vapeurs. Elle est relative à l'abaissement cryoscopique dans un mélange de différents corps dissous, et elle s'énonce comme suit :

Lorsque plusieurs corps, qui n'ont pas d'action chimique les uns sur les autres, sont dissous dans un même liquide, l'abaissement du point de congélation est égal à la somme des abaissements que chacun des corps produirait isolément s'il existait seul avec sa dose.

En appelant C l'abaissement total on a évidemment :

$$C = A_1P_1 + A_2P_2 + A_3P_3 + \dots$$

Prenons d'une façon générale deux corps et supposons que par leur mélange ces deux corps puissent en donner deux autres, dans quelles proportions les quatre corps existeront-ils dans le mélange ?

Faisons réagir, par exemple, de la baryte BaO sur du chlorure d'ammoniaque AmCl ; on peut admettre, sans que cela soit la réalité, qu'il se fait de l'hydrate d'ammonium AmOH et du chlorure de baryum.

Prenons au contraire du chlorure de baryum et de l'ammoniaque ; nous pouvons admettre un état réversible de la réaction précédente, et dire qu'il se fera de la baryte et du chlorure d'ammoniaque. Si donc on met deux de ces corps ensemble, rien ne nous dit, *a priori*, qu'il ne va pas s'établir un état d'équilibre. Le problème que nous nous proposons de résoudre est précisément de rechercher un état d'équilibre et la proportion des différents corps présents à ce moment et qui le caractérisent.

On étudie pour cela, au préalable, l'abaissement cryoscopique que donne chaque corps, et en opérant de façon à ce qu'il n'y ait pas de trop grandes différences entre l'état des différents corps qu'on étudie séparément.

L'abaissement $\frac{C}{P}$ ayant été déterminé pour chaque corps, représentons-le par A et nous aurons :

$A_1 = \frac{C}{P}$ pour la baryte.

$A_2 = \frac{C}{P}$ pour le chlorure d'ammoniaque.

$A_3 = \frac{C}{P}$ pour l'ammoniaque.

$A_4 = \frac{C}{P}$ pour le chlorure de baryum.

Connaissant deux des données A, C, P, on peut en déduire l'autre. Ecrivons maintenant la réaction qui nous occupe :

$$BaCl^2 + 2NH^4OH = x(BaCl^2 + 2N^4H^4OH) + (1 - x)$$
$$[Ba(OH)^2 + 2NH^4Cl]$$

S'il y a réaction partielle, x aura une valeur comprise entre zéro et 1. C'est cette valeur que la cryoscopie va nous permettre de déterminer. Il est nécessaire de faire dans ce but quelques expériences préliminaires : déterminer l'abaissement moléculaire correspondant à la dissolution d'une molécule des diverses substances entrant dans notre problème, dans un litre d'eau :

1 molécule $BaCl^2$ $\frac{C}{P} = 2{,}42$.

1. NH^4OH $\frac{C}{P} = 1{,}97$.

2 molécules NH^4Cl $\frac{C}{P} = 3{,}40$.

1 molécule $Ba(OH)^2$ $\frac{C}{P} = 2{,}60$.

Mélangeons maintenant une molécule de chlorure de baryum et deux molécules d'ammoniaque, et cryoscopons le mélange; nous trouvons : $\frac{C}{P} = 4°40$, correspondant à un mélange de 2 litres.

Nous pouvons écrire que cet abaissement est dû à l'ensemble des corps qui existent dans la solution. Soit :

$$4°40 = x\left(\frac{BaCl^2}{2{,}42} + \frac{2AmOH}{1{,}97}\right) + (1-x)\left(\frac{Ba(OH)^2}{2{,}60} + \frac{2AmCl}{3{,}40}\right)$$

Soit encore :

$$4{,}40 = x(2{,}42 + 1{,}97) + (1 - x)(2{,}60 + 3{,}40)$$

d'où l'on déduit pour x la valeur :

$$x = 0{,}99.$$

c'est-à-dire pratiquement $x = 1{,}00$. On peut donc conclure que de l'ammoniaque ajouté à du chlorure de baryum ne donne lieu à aucun phénomène ; la réciproque est vraie. Cet exemple suffit à montrer de quelle façon doivent être traités les problèmes du même genre.

M. Raoult a pu, par cette méthode, étudier non seulement le partage des acides et des bases, mais encore l'action de l'eau sur les sels doubles ; sur l'acide tartrique racémique, par exemple, etc.

On peut déterminer de la sorte également, la basicité d'un acide. Désignons par E le poids d'un sel alcalin qui renferme 1 atome de métal alcalin, on a, en désignant par M le poids moléculaire :

$$E = M \text{ pour les acides monobasiques}$$

$$E = \frac{M}{2} \text{ pour les acides bibasiques}$$

$$E < \frac{M}{2} \text{ pour les acides polybasiques.}$$

Il en résulte pour les sels neutres dissous dans l'eau :

$$\text{Si l'acide est monobasique } \frac{C}{P} \cdot E = 35$$

$$\text{Si l'acide est bibasique } \frac{C}{P} \cdot E = 20$$

$$\text{Si l'acide est tribasique } \frac{C}{P} \cdot E = 15 \text{ (à peu près).}$$

Pour appliquer cette méthode on fait passer l'acide considéré à l'état de sel alcalin neutre en le saturant avec un alcali ; on le dissout dans l'eau, on détermine son coefficient d'abaissement $\frac{C}{P}$ pour une valeur de C voisine de 1 ; et on calcule la valeur du produit $\frac{C}{P} \cdot E$, et suivant que ce produit se rapproche de 20, de 35, ou de 45, on conclut que l'acide du sel est mono, bi ou tribasique.

Par une méthode en tout point analogue, on peut procéder à la détemination de l'atomicité d'un métal.

On a cherché à appliquer la cryoscopie à la recherche de l'état de certains corps dont la constitution est plus ou moins contestée et, au moment de l'introduction de la théorie de l'ionisation, on a cherché à la faire servir à la vérification de celle-ci ; on a eu recours à cet effet aux résultats de la cryoscopie de précision, qui s'occupe du point de congélation des solutions extrêmement étendues. Dans ces conditions, il convient de prendre de grandes précautions, car comme il s'agit d'abaissements de très faible valeur, les moindres causes peuvent avoir une influence perturbatrice très importante et l'on ne saurait guère certifier plus loin que le centième de degré, et c'est dans cette région que se trouve le terrain contesté.

Soit par exemple une solution de chlorure de sodium ; au début on trouve des abaissements de 34 et 35. Ces abaissements moléculaires croissent avec la dilution. La cryoscopie de précision s'attache à la recherche de la valeur de ces abaissements, quand on est dans la région voisine de zéro.

Si l'on applique la règle aux dissolutions autres que l'eau, on trouve une valeur de la constante correspondant à une dilution infinie voisine de 35,5 au lieu de 37. Or pour une dissociation totale il faudrait pouvoir atteindre ce nombre ; c'est donc ici que commencent les difficultés de la théorie, difficultés qui n'ont pas encore reçu de solution tout à fait satisfaisante.

Etude de la tension de vapeur des solutions. Tonométrie. — On connaît les propriétés des corps purs à ce point de vue : un corps pur volatil a une tension de vapeur qui le caractérise à une température donnée. On démontre facilement que cette tension de vapeur est indépendante de la quantité du corps qui émet la vapeur.

Dans tout ce qui va suivre, nous adopterons conventionnellement de représenter toujours la tension de vapeur d'un solvant volatil pur, en millimètres de mercure, par f ; la tension de vapeur du même solvant lorsqu'il renferme une substance fixe en solution, par f' ; par C l'abaissement du point de congélation de la solution ; par P le poids de substance fixe dissoute dans 100 grammes de solvant ; par M le poids moléculaire de la substance dissoute, et par M′ celui du solvant.

Les tensions de vapeur f et f' dépendent de la température et varient dans le même sens.

Pour qu'une expérience soit convenable, il faut qu'il y ait au moins un intervalle de 150° entre la température d'ébullition du corps dis-

sous et celle de son solvant. Enfin, l'idée de solvant sera intimement liée à celle de corps volatil ayant une tension aisément mesurable.

Dans l'étude des tensions de vapeur des solutions, on cherche à déterminer l'influence de la dissolution d'un corps pur dans un solvant également pur. L'expérience montre que sans aucune exception la de vapeur du solvant est abaissée. Considérons de l'eau, ayant ion de vapeur f et dissolvant y un sel quelconque, du chlorure ssium par exemple ; la température demeurant constante, on que la tension de vapeur de l'eau diminue, et devient f' et l'on .

manifeste que cette tension n'est due qu'à l'eau, puisque, par n on n'y a dissous qu'un corps non volatil. Cette loi a été rte en 1848 par Babo.

st entièrement comparable à la loi de Blagden que nous venons Dans la loi de Blagden, nous avons considéré l'abaissement C de congélation ; ici nous nous attachons à l'étude de la diffé- $-f'$, qui est, par définition, toujours positive. En pratique on e, non pas la différence $f-f'$, mais le rapport $f-f$ auquel e le nom de *diminution relative de la tension de vapeur*. C'est inution relative qui est comparable à l'abaissement du point élation ; elle suit la loi dite de Babo ou de Wullner.

e Babo *ou de* Wullner. — *La diminution relative de la tension vapeur est proportionnelle au poids P de matière dissoute grammes du solvant.*

ie la loi de Blagden, la loi de Babo et Wullner n'est qu'appro- lle peut être intierement comparée à celle-ci, en ce qui touche tions étendues. Dans le cas de telles solutions on peut écrire ueur :

$$\frac{f-f}{fP} = \text{constante.}$$

lonné à cette partie de la chimie qui s'occupe des tensions de le nom de *tonométrie*.

ermination des tensions de vapeur peut être réalisée à l'aide de s moyens, qui sont, soit directs, soit indirects. L'appareil courant pour les déterminations directes a été établi sous sa finitive par M. Raoult (fig. 13).

t à sa plus simple expression, il se compose de trois tubes contenant du mercure, et communiquant ensemble par leur férieure au moyen d'un canal en fer horizontal D, muni

d'ajustages verticaux sur lesquels ils sont fixés par des bouchons en caoutchouc (fig. 14). Ce canal D ainsi que les bouchons en caoutchouc, et la partie inférieure des tubes A, B et C, sont noyés dans une petite cuve à mercure, ce qui rend la fermeture tout à fait hermétique. Les tubes B et C, sont fermés par le haut, et servent de baromètres à vapeurs; quant au tube A il communique par sa partie supérieure avec une atmosphère naturelle ou artificielle, dont la pression est exactement connue. Sa longueur est de 1 mètre, et son diamètre de 0 m. 02 environ.

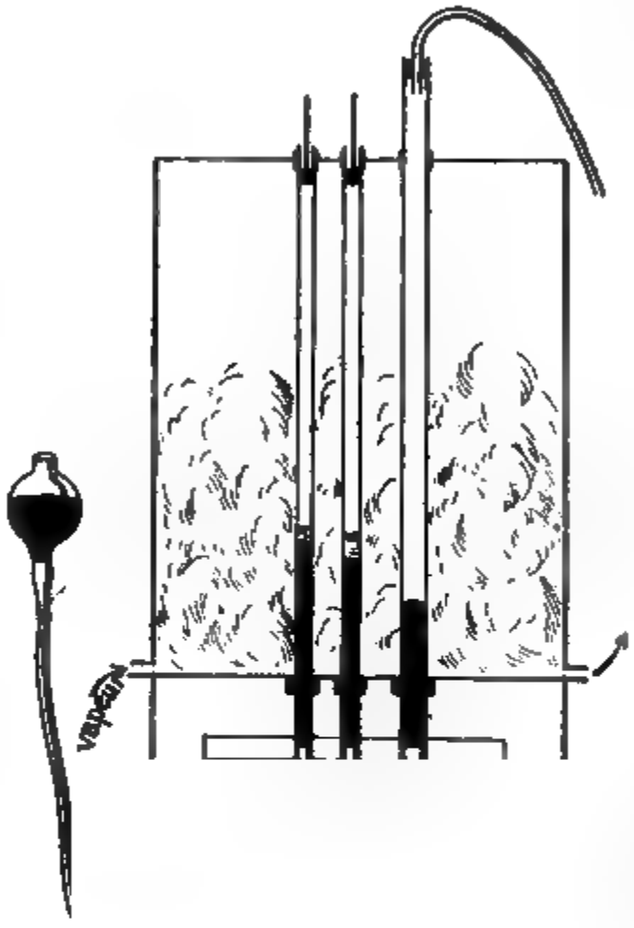


Fig. 13.

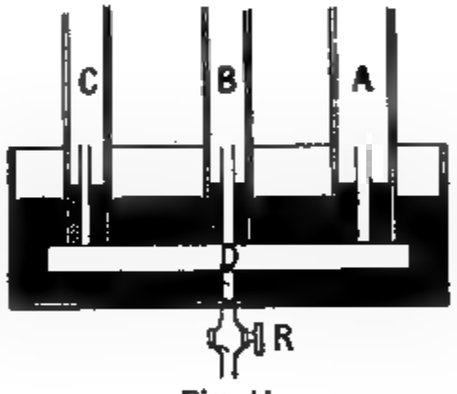


Fig. 14.

Les tubes B et C ont un diamètre plus faible qui atteint 0 m. 01 et une longueur de quatre-vingts centimètres. Dans le tube B, se trouve une hauteur d'environ 0 m. 03 du liquide volatil pur et qui surnage le mercure. Dans le tube C, se trouve une hauteur à peu près égale du même liquide volatil tenant en suspension un corps fixe. Le tout est dans une cuve, fermée en avant et en arrière par des glaces planes, mobiles et qu'on peut chauffer par de la vapeur d'eau, d'alcool ou d'acétone. La différence de hauteur du mercure, dans les tubes B, C, relevée au cathétomètre et diminuée de la dépression due au liquide surnageant et corrigée de la capillarité, mesure la différence $f - f'$ de la tension de la vapeur f du solvant pur, et la tension f' de la dissolution.

La différence de hauteur du mercure dans les tubes A et B mesurée de la même manière, donne l'excès de la pression atmosphérique sur la tension de vapeur du dissolvant pur, et de la dissolution à la même empérature. Un ballon à pointe contenant du mercure, qu'on peut descendre et monter à volonté, communique par un long tube en caoutchouc avec le tube de fer D, et par suite avec la partie supérieure des tubes A. B. C ; de sorte que l'on peut à son gré, faire monter ou descendre le mercure dans ces trois tubes, par une manœuvre toute pareille à celle en usage pour la pompe à mercure. Un robinet permet d'intercepter toute communication entre les tubes A et B et le réservoir E. C'est toujours par la partie supérieure qu'on fait pénétrer dans les tubes B et C les liquides dont on veut mesurer la tension de vapeur, et ceux qui doivent simplement servir aux nettoyages ; et c'est par la même voie qu'on les fait sortir. A cet effet, chacun des tubes est terminé à sa partie supérieure par un petit entonnoir qu'on peut ouvrir ou fermer au moyen d'une tige de verre (fig. 15). La manœuvre en est très facile. On utilise une spirale en platine pour faire sortir les dernières bulles d'air.

Fig. 15.

Les mesures directes donnent $f - f'$ et f d'où $\frac{f-f'}{f}$; quant à la valeur de P, elle est donnée par une détermination gravimétrique.

I. **Loi.** — *Le rapport* $\frac{f-f'}{f}$ *est sensiblement indépendant de la température* ; il est donc inutile de s'astreindre à opérer à des températures identiques. On peut donc faire de la tonométrie à la température la plus convenable.

L'exemple suivant montre bien cette indépendance ; t est ici la température de la dissolution :

Expérience avec une solution de benzine, contenant 14 grammes d'acide benzoïque :

t.	f.	f'.	$\frac{t-f'}{f} \times 100$
60° 40	396,4	379,5	4,26
8 15	750,2	717,0	4,40
9 20	1.115,1	970,9	4,35

II. *Exemple.* — Mélange de 16.482 gr. d'essence de térébenthine et de 100 grammes d'éther.

$t.$	$f.$	$f'.$	$\frac{f-f'}{f} \times 100$
21°8	472,3	430,7	8,8
18 2	408,5	368,7	9
3 6	224	204,7	8,6
1 1	199,	188,1	8,5

On voit facilement que si $f - f'$ n'est pas tout à fait constant, les variations sont de peu d'importance ; des mesures très précises ont montré à M. Raoult que la diminution relative de tension de vapeur augmente généralement un peu avec la température.

II. Loi. — Elle établit une relation entre l'abaissement du point de congélation et la diminution relative de tension de vapeur ; elle peut être mise sous la forme suivante : *Il existe un rapport constant entre l'abaissement* C *du point de congélation* C *d'une solution, et la diminution relative de tension de vapeur de la dite solution.*

Ce sont Guldberg et Kolacek qui ont donné les premiers une relation mathématique entre la diminution relative de tension de vapeur, et l'abaissement du point de congélation. Elle se ramène à : $\frac{Cf}{f-f'} =$ constante.

La valeur de la constante a été fixée ici à 104, par M. Raoult ; cette expression peut encore être mise sous la forme suivante :

$$\frac{Cf}{f-f'} = \frac{2T^2}{LM'}$$

T étant la température absolue de fusion du solvant pur, L, sa chaleur latente de fusion, et M′, le poids moléculaire du solvant. On voit qu'on obtient une quantité constante quel que soit le corps dissous ; cette constante est facile à calculer pour un corps connu. Cette relation n'est bien vérifiée qu'avec des solutions diluées.

III. Loi. — Elle est relative à une relation existant entre la concentration de la solution et la diminution relative de la tension de vapeur.

La concentration exprime toujours un poids de substance dissoute dans un poids constant de solvant, celui-ci étant conventionnellement

de 100 grammes. Cette convention faite, le poids de substance dissoute dans 100 grammes de dissolution sera :

$$\frac{100 \times P}{100 + P}$$

Le poids de substance dissoute dans 100 centimètres cubes, D étant la densité de la solution ; est donné par :

$$\frac{100 \times P \times D}{100 + P}$$

Si on appelle n le nombre de molécules du corps dissous fixe, et n' le nombre de molécules du solvant, contenues dans 100 grammes du solvant, on a d'abord $n = \frac{P}{M}$ puis $\frac{100 \times n}{n'}$ comme nombre de molécules du solvant.

M. Raoult a démontré que l'on a :

$$\frac{f - f'}{f} = \frac{n}{n \times n'}$$

Ce n'est là qu'une loi approchée, mais dont l'approximation est très grande, et dépasse de beaucoup celle de la loi de Blagden ou de Wullner. Elle peut s'énoncer sous la forme suivante : *La diminution relative de tension de vapeur est égale au quotient du nombre des molécules fixe, par le nombre total du mélange.*

On peut mettre cette loi sous une forme plus pratique ; soit P le poids de matière dissoute dans 100 grammes du solvant ; M le poids moléculaire du corps fixe ; M′ celui du corps volatil :

$$n = \frac{P}{M}$$

$$n = \frac{100}{M'}$$

$$\frac{n}{n + n'} = \frac{\frac{P}{M}}{\frac{100}{M'} + \frac{P}{M}} = \frac{PM}{100M + PM'}$$

Ce qui permet d'écrire :

$$\frac{f - f'}{f} = \frac{PM}{100\,M + PM'}$$

Beaucoup de personnes admettent que la diminution de la tension de vapeur d'une dissolution résulte d'une action physique ou mécanique, exercée par les molécules dissoutes sur celles du solvant. On conçoit que l'effet total sera égal à la somme des effets partiels, c'est-à-dire que l'abaissement de tension de vapeur est proportionnel à la proportion de substance dissoute dans un poids fixe de solvant. Ce qui permet d'écrire, en appelant K une constante :

$$\frac{f - f'}{f} = \frac{p}{p'} + K$$

où p est le poids de substance dissoute et p' celui du dissolvant ; ce qui peut encore s'écrire :

$$\frac{f - f}{f} = \frac{n'}{n} = K \frac{M}{M'}$$

Cas des solutions très étendues. — On donne le nom de solutions étendues aux solutions où le nombre de molécules fixe est petit par rapport au nombre de molécules du solvant, par exemple une solution normale est dite étendue. Dans ce cas la loi s'écrit :

$$\frac{f - f'}{f} = \frac{n'}{n} = \frac{PM'}{100\ M}$$

f étant la tension de vapeur du solvant ;
f' » de la solution ;
M le poids moléculaire du corps dissous ;
M' » » solvant.

C'est notamment le cas quand chaque molécule de substance dissoute se combine avec une molécule du dissolvant. Dans ce cas, le nombre n de molétules dissoutes ne change pas, mais le nombre n' de molécules dissolvantes devient $n' - n$; par suite le rapport $\frac{n + n'}{n}$ prend la forme $\frac{n + n' - n}{n}$ on a $\frac{n'}{n}$.

L'expression précédente peut être mise sous la formé suivante :

$$\frac{f - f'}{f} = \frac{M'}{100} \times \frac{P}{M}$$

qui donne M en fonction des données connues.

La formule $\frac{f-f'}{f}=\frac{n}{n+n'}$

peut être écrite :

$$\frac{f-f'}{f}\times\frac{n\times n'}{n}=\mathrm{K}.$$

K est ici une constante indépendante, à la fois, de la concentration et de la dissolution de la nature du corps dissous, de la nature du solvant, et généralement très voisine de l'unité, elle peut être remplacée par cette valeur dans les calculs approchés ; et la loi précédente peut être énoncée sous la forme : *La diminution relative de tension de vapeur d'une dissolution est sensiblement proportionnelle au rapport qui existe entre le nombre de molécules dissoutes et le nombre total des molécules du mélange.*

Loi de Raoult — Ainsi que je l'ai déjà dit, la loi de Wullner s'applique aux grandes dilutions, et dans ce cas la diminution $f-f'$ est à peu près proportionnelle à P. On donne le nom *de diminution moléculaire de la tension de vapeur* à la diminution relative de tension de vapeur produite par M gramme de substance se dissolvant, dans 100 grammes de solvant, M étant le poids moléculaire. On a :

(1) $$\frac{f-f'}{f\mathrm{P}}\mathrm{M}=\mathrm{A}.$$

A est la diminution moléculaire. La Loi de Raoult, s'énonce : *Dans un même dissolvant la diminution moléculaire* A *de tension reste sensiblement constante, quelle que soit la nature de la substance dissoute.*

En remarquant que $\frac{\mathrm{P}}{\mathrm{M}}=n$, l'expression (1) peut être mise sous la forme :

(2) $$\frac{f-f'}{fn}=\mathrm{A}.$$

et la loi prend la forme : *Si l'on dissout* 1 *molécule d'une substance fixe quelconque* (de nature organique) *dans 100 grammes d'un liquide volatil déterminé, on diminue la tension de vapeur de ce liquide d'une fraction à peu près constante de sa valeur.*

Il résulte, d'autre part, des expériences de M. Raoult que la *dissolution d'une molécule de substance fixe dans 100 molécules d'un solvant*

volatil diminue la tension de vapeur de ce solvant de la centième partie de sa valeur.

Ce qu'on exprime par la formule :

$$(3) \qquad \frac{f-f'}{fP} \times \frac{M}{M'} = 0{,}01.$$

Cette loi est tout à fait analogue à la loi d'Arogadro sur les tensions moléculaires des vapeurs.

Voici quelques exemples empruntés à M. Raoult :

Dissolvants	M′	$\frac{f-f'}{f}$ M	$\frac{f-f'}{fP} \times \frac{M}{M'}$
Eau.	18	0,185	0,0102
Sulfure de carbone. . .	76	0,80	0,0105
Tétrachlorure de C. . .	154	1,62	0,0109
Acétone.	58	0,59	0,0103
Acide acétique	60	0,97	0,0163
Acide formique.	46	0,71	0,0155
Bromure d'éthyle. . . .	109	1,18	0,0096

Rapport de la diminution de tension de vapeur avec la densité de vapeur

En considérant les chiffres de la dernière colonne au tableau précédent, et le rapport $\frac{d'}{d}$ qui existe à la température d'ébullition, entre la densité réelle d' d'une vapeur saturée, et sa densité théorique d, on retrouve que ces nombres sont les mêmes, à condition de multiplier les premiers par 100.

Le tableau suivant, emprunté aux données de M. Raoult, montre bien cette concordance :

Dissolvant	$\frac{f-f'}{f} \times \frac{M}{M} \times 100$	$\frac{d'}{d}$ observé	$\frac{d'}{d}$ calculé (1)
Eau	1,02	1,03	1,026
Alcool éthylique. .	1,01	1,02	1,02

(1) Les valeurs ainsi calculées ont été obtenues à l'aide de la formule thermodynamique :

$$1.988 \frac{T^2}{4_2 \times M'} \times \frac{\frac{df}{dT}}{f} = \frac{d'}{d}$$

Alcool méthylique.	1,05	1,05	1,04
Benzine	1,01	1,02	1,02
Ether	1,14	1,04	1,04
Acide formique . .	1,55	1,34	1,55

On peut donc écrire :

$$\frac{f-f'}{f\,P}\times\frac{100\,M}{M'}=\frac{d'}{d}$$

ou :

$$\frac{f-f'}{f}\,\frac{n'}{n}=\frac{d'}{d}$$

C'est la *loi dite de* Raoult *et* Recoura et qui peut être traduite en langage ordinaire comme suit : *si l'on dissout une molécule quelconque (non électrolyte) dans 100 molécules d'un solvant volatil quelconque, on diminue la tension de vapeur de ce solvant d'une fraction constante de sa valeur. Cette fraction est égale à la centième partie du rapport* $\frac{d'}{d}$ *qui existe entre la densité réelle* d' *de la vapeur du solvant et sa densité théorique* d.

Remarque générale. — Tout ce qui précède se rapporte à des molécules ou particules vraies ; il est bien évident que, vu la grande similitude constatée entre les phénomènes cryoscopiques et les phénomènes tonométriques, les exceptions que nous avons rencontrées dans le premier cas se représenteront ici. Comme en cryoscopie nous sommes obligés ici de séparer les électrolytes des non-électrolytes ; les phénomènes auquels donneront lieu les premiers sont absolument du même ordre en tonométrie qu'en cryoscopie. Il n'y a pas à revenir ici sur la cause de ces anomalies. La complication est surtout très grande dans le cas de dissolution dans l'eau. Aux phénomènes de dissociation ionique s'ajoutent souvent des phénomènes tels qu'hydratation, déshydration, association, hydrolysation.

Dans ce cas la plupart des formules précédentes doivent être corrigées. C'est le cas, notamment de la formule :

$$\frac{f-f'}{f}=\frac{n}{n'}$$

qui prend la forme :

$$\frac{f-f'}{f}=\frac{n'}{n}=1$$

Nous avons vu d'autre part qu'on peut écrire :

$$\frac{f-f'}{f}\times\frac{n\times n'}{n}=\frac{d'}{d}$$

dans le cas des électrolytes cette formule cesse d'être vraie, et doit être remplacée par :

$$\frac{f-f'}{f}\times\frac{n+n'}{n}=\mathrm{K}$$

ou la valeur de K est variable.

En adoptant nos convention on a : $n'=\frac{100}{18}=5{,}55.\ \frac{d'}{d}=1$ à zéro degré, et 1,3 à 100°. On peut donc calculer la diminution relative de tension de vapeur : $\frac{f-f'}{fn}$, cette valeur se déduit de la formule:

$$\frac{f-f'}{fn}=\frac{1.03}{5{,}55+n}$$

Elle est égale à 0,185 pour $n=0$, et croît avec n. Cette formule permet de calculer le coefficient de dissociation ionique. En effet, on peut admettre, qu'en solution étendue, quand n devient négligeable, on peut écrire :

$$\frac{f-f'}{fn}=0{,}185.$$

Quand il y a ionisation, le nombre de particules augmente. Cette égalité n'est plus satisfaite mais permet de calculer le degré d'ionisation. En effet, soit une solution renfermant n molécules dans 100 grammes de solvant, soit x le coefficient d'ionisation, le nombre de molécules non ionisées est $(n-x)$ et si a est le nombre d'ions le nombre total de particules dissoute devient :

$$(1-x+ax)\,n$$

et l'on devrait avoir :

$$\frac{f-f'}{f-(1-x+ax)n}=0{,}185$$

d'où l'on tire :

$$x=\frac{\frac{f-f'}{fn}-0{,}185}{0{,}185\times(a-1)}.$$

Appliquons cette formule au cas d'un sel formé de deux ions, tel

que le chlorure de potassium ; on trouve pour valeur expérimentale de

$$\frac{f-f'}{fn} = 0{,}34.$$

au cas où $n = 0{,}2$ molécules.

Appliquons la formule

$$\frac{f-f'}{fn} = 0{,}185\ (1 - x + 2x)\ n$$

elle devient :

$$0{,}34 = 0{,}185\ (1 - x + 2x)$$

d'ou

$$x = 0{,}88$$

Comme en cryoscopie cela revient à dire que sur 100 molécules en solution il y en a 88 de dissociées. Comme en cryoscopie, nous dirons que la diminution moléculaire de tension de vapeur est de 0,185 dans le cas des non-électrolytes et des demi-électrolytes ; qu'elle varie proportionnellement au nombre n d'ions avec les électrolytes ($K = 0{,}185 + n$).

La détermination des tensions de vapeur peut se faire directement comme nous l'avons déjà vu, ou bien, soit par la connaissance des points d'ébullition, soit par pesée. La méthode par les points d'ébullition est dite *dynamique*. En effet, la force élastique f' de la vapeur de la dissolution en ébullition à la température t' est donnée par le baromètre ; quant à la force élastique f de la vapeur du solvant à la température t elle est donnée par les tables. Soit un corps dissous dans l'alcool absolu. Il s'agit de trouver f, la température d'ébullion de l'alcool étant t, et, en même temps, de déterminer f' la tension de vapeur de la solution connaissant la température t'. Les tables indiquent que l'alcool, sous 760 mm. bout à 78° 20, qu'une diminution de pression de 50 mm diminue le point d'ébullition de 1° 81. On cherche à l'aide d'un ébullioscope, appareil que nous allons voir un peu plus loin, la température d'ébullition de l'alcool, à l'aide d'un thermomètre métastatique ; soit e ce point d'ébullition à la pression de 742 mm. 3 ; il faudrait ajouter au point d ébullition ainsi déterminé pour le ramener à 760 mm. :

$$\frac{1{,}81 \times 17{,}7}{50} = 0°64.$$

L'alcool bout, à cette pression à 77° 56 ; à cette température les tables indiquent que l'alcool a une tension de vapeur de 780 mm. 6.

Prenant, maintenant, le point d'ébullition de la solution, on trouve,

toutes corrections faites, qu'il est de 78° 948 et qu'il correspond à une tension f' de 742 mm.. On en déduit facilement les données nécessaires au problème.

Cette méthode est très pratique ; son seul inconvénient est d'exiger l'emploi d'une table ou d'une courbe de tension de vapeur du dissolvant employé au voisinage du point d'ébullition ; elle est applicable en tous les temps, dans tous les lieux, et quelle que soit la pression atmosphérique. Il faut régler la concentration de manière à obtenir une élévation de température de 0° 5 à 1 degré dans le point d'ébullition ; il faut environ 10 à 15 grammes de substances ; c'est le principal inconvénient de la méthode.

La méthode par pesée repose sur la remarque suivante : à une température déterminée, la tension de vapeur de dissolution faite dans un même solvant, est proportionnelle au point de l'unité de volume de vapeur produite. On peut donc, au lieu de mesurer les tensions de vapeur déterminer le poids de vapeur développée dans un même espace, soit vide, soit plein d'air. Le rapport du poids sera donc égal au rapport de tension. Cette méthode est relativement peu employée. Nous nous contenterons donc de la citer, sans en parler davantage.

VII. — Ebullition des solutions. Ebullioscopie

L'ébullioscopie a pour objet l'étude du point d'ébullition des solutions.

Loi de l'ébullition. — *Sous une même pression, le point d'ébullition d'un liquide pur demeure constant, et peut servir à caractériser une espèce chimique.*

Aux environs de la pression atmosphérique, une variation de pression de 27 mm., fait varier le point d'ébullition de 1°.

Les solutions sont les mêmes que celles vues en ébullioscopie, dont la tonométrie n'est qu'une variante. Il doit y avoir un solvant volatil et un corps fixe. D'une façon absolue, à la même pression, une solution bout plus haut que le solvant pur.

On étudie, en ébullioscopie, précisément cette variation du point d'ébullition.

Pour pouvoir mesurer ces températures d'ébullition, on utilise un petit appareil particulier auquel on a donné le nom d'ébullioscope. Le plus pratique de ces appareils est celui de M. Raoult. En voici la description d'après l'auteur lui-même :

Il se compose essentiellement de deux éprouvettes en argent fin ; l'une servant au solvant et l'autre à la solution et d'une petite étuve à vapeur destinée à les recevoir toutes les deux ensemble, comme l'indique la figure 17. Ces deux éprouvettes sont identiques ; elles doivent avoir 170 millimètres de hauteur et 45 millimètres de diamètre.

Dans l'une d'elles, on met une hauteur de 2 cm. de petites perles de verre et 120 centimètres cubes de dissolvant pur. Dans l'autre éprouvette, on place le même volume de perles de verre et le même volume de dissolution. Chacune de ces éprouvettes est ensuite munie d'un bouchon, por-

Fig. 16. Fig. 17.

tant au centre un tube de verre fermé à sa partie inférieure et renfermant un peu de mercure ; il reçoit le thermomètre destiné à prendre le point d'ébullition. Le bouchon porte, d'autre part, une seconde ouverture qui relie l'éprouvette avec un réfrigérant ascendant destiné à condenser les vapeurs émises et à maintenir la concentration constante. Le tout peut être fixé, comme l'indique la figure, dans une petite étuve à vapeur, qui protège les tubes contre tout refroidissement extérieur.

On chauffe les deux éprouvettes à l'aide de deux flammes semblables ; les températures sont prises à l'aide du même thermomètre.

Un appareil plus simple a été décrit par Beckmann ; il comprend un tube laboratoire en verre ou en cuivre doré, muni d'une tubulure et au fond duquel on a introduit 4 à 5 centimètres cubes de perles de verre, en vue de régulariser l'ébullition. Dans le liquide, plonge un thermomètre ; le tout est entouré d'un manchon en métal dans lequel

on met le même liquide que celui sur lequel on opère et qui est destiné à s'opposer à toute cause de refroidissement latéral. Le tout est disposé au-dessus d'une petite grille à gaz et le tube ébullioscopique est chauffé directement à l'aide d'un bec bunsen.

En chauffant, les deux liquides entrent en ébullition, et grâce aux précautions prises, l'ébullition est régulière. Le tube est muni d'un réfrigérant à reflux de façon à maintenir constante la concentration des solutions et par suite, au centième près, le point d'ébullition.

Le point d'ébullition du liquide pur connu, on introduit par la tubulure le corps à étudier; l'ébullition s'arrête, puis reprend bientôt; lecture faite au thermomètre, on fait la différence.

La température d'ébullition connue, le raisonnement est le même que celui vu en cryoscopie.

Pour les solutions peu concentrées, l'élévation du point d'ébullition est proportionnelle au poids du corps dissous dans 100 grammes du solvant. Il y a de même une élévation spécifique qu'on peut exprimer de la même façon, en appelant Δ l'élévation du point d'ébullition :

$$\frac{\Delta}{p} = K.$$

K étant une constante et une élévation moléculaire exprimé par l'expression :

$$\frac{\Delta M}{p} = K.$$

On en déduit facilement M.

La valeur de K varie suivant le solvant considéré, mais est constante pour un même solvant. Voici les principales valeurs de K :

Eau.	K = 5,2
Alcool.	11,5
Benzine.	25,8
Ether.	21,3
Acétone.	16,8
Acétate d'éthyle	26,1
Bromure d'éthylène. . . .	63,2
Aniline.	32,2
Phénol	30,4

Exacte à 760 mm. de pression, la valeur de K varie avec la pression et on a constaté que, *dans un même solvant volatil, l'élévation moléculaire du point d'ébullition croît ou décroît de 0,008 de sa valeur*

quand, par suite d'une variation de pression, la température d'ébullition de ce solvant s'élève ou s'abaisse de 1 degré à partir du point d'ébullition normal. Si T est la température d'ébullition du solvant à 760 mm., T' sa température d'ébullition sous la pression H au moment de l'expérience; K la valeur de l'élévation moléculaire du point d'ébullition sous 760 mm.; K' l'élévation moléculaire sous la pression H, on a :

$$K' = K\,[1 + (T' - T)\,0.008]$$

on en déduit :

$$M = K\,[1 + (T' - T)\,0.008] \times \frac{P}{A}$$

En pratique néanmoins, il est possible, ainsi que l'a montré BECKMANN de négliger ce terme de correction ; les résultats obtenus dans ce cas sont exacts à 5 o/o près, ce qui suffit dans la majorité des cas.

On doit faire, ici, une distinction du même ordre que celle vue au cas des données cryoscopiques ou tonométriques, et les corps doivent être groupés en électrolytes et non-électrolytes (comprenant les demi-électrolytes).

On peut énoncer le principe suivant :

Si on dissout une particule quelconque dans un litre d'eau, l'élévation du point d'ébullition est la même quelle que soit la particule. Cette élévation, pour l'eau, est de 0°52.

Ce nombre est notablement plus petit que celui trouvé en cryoscopie 1°9; de sorte que si les corps peu solubles à zéro degré, c'est-à-dire en cryoscopie, le sont davantage à 100°, c'est-à-dire en ébullioscopies, cet avantage est mal compensé, car la constante est plus faible. Et pour que l'ébullioscopie puisse être substituée avec avantage à la cryoscopie, il faut, qu'aux températures ébullioscopiques, la différence de température soit au moins le triple de ce qu'elle est à zéro degré.

En général, on se résigne à faire de l'ébullioscopie, lorsque la cryoscopie ne donne pas de résultats satisfaisants. Comme l'a montré ARRHÉNIUS on peut adopter une formule dans laquelle, entre la température absolue d'ébullition du solvant T; la chaleur de vaporisation L et l'élévation du point d'ébullition de la dissolution A; on a :

$$\frac{AM}{P} = 0.2\,\frac{T^2}{L^2}$$

Du reste, tout ce qui a été dit à ce sujet en cryoscopie, peut se répéter ici.

On a cherché à résoudre, au moyen des données ébullioscopiques, certaines questions controversées telles que la nature de la molécule d'iode ou du soufre dissous dans le sulfure de carbone. Nous verrons ces questions un peu plus loin.

CHAPITRE VII

DÉTERMINATION DES POIDS MOLÉCULAIRES

La détermination des poids moléculaires peut se faire par un grand nombre de procédés, dont nous avons vu jusqu'ici la théorie et le principe dans leurs grandes lignes.

Nous avons cru qu'il valait mieux réserver pour un chapitre spécial, tout ce qui a particulièrement trait à cette très importante question, et c'est pourquoi nous n'avons fait qu'y appuyer très légèrement dans tout le reste du volume.

I. — Détermination par la méthode chimique

Nous rappellerons brièvement ce qui a été dit au début, dans le premier chapitre, à ce sujet ; nous y avons montré que les poids moléculaires découlent de l'hypothèse atomique, selon laquelle la molécule est un édifice formé d'atomes. Si une combinaison renferme p de carbone, q d'hydrogène, r d'oxygène et s d'azote, les nombres d'atomes $a.\ b.\ c.\ d.$ constituant cette molécule, sont donnés par la formule :

$$a.\,b.\,c.\,d. = \frac{p}{12} : \frac{q}{1} : \frac{r}{16} \text{ et } \frac{s}{14}$$

et l'on choisit $a.\ b.\ c.\ d.$ de façon qu'ils soient premiers entre eux. Ceci nous conduit à une formule telle que :

$$C^a.\ H^b.\ O^c.\ N^d.$$

mais toutes les formules comprises dans l'expression :

$$(C^a.\ H^b.\ D^c.\ N^d.)^n$$

répondent à la question et satisfont aux conditions fondamentales. Le tout est de trouver pour n une valeur convenable.

Il est possible, souvent, de déterminer la valeur de n qui satisfait aux conditions du problème, en étudiant le corps au seul point de vue chimique. Les méthodes qui vont suivre permettent précisément de trouver ce nombre n.

II. — Détermination par la loi d'Avogadro

D'après la loi d'Avogadro : volumes égaux de gaz ou vapeurs raréfiées, mesurés à la même température et à la même pression, renferment le même nombre de molécules; et, d'autre part, le rapport des poids moléculaires est égal à celui des poids de ces volumes gazeux, ou, si l'on veut, au rapport de leurs densités gazeuses.

Quand on a affaire à des substances gazéifiables ou qui se présentent d'elles-mêmes à l'état gazeux, à la température ordinaire, la détermination du poids moléculaire est donc relativement très simple.

Nous avons vu, au début, qu'une molécule-gramme doit occuper à l'état gazeux, à pression et température normales, un volume de 22 litres 4.

Le problème ainsi posé ne serait pas facile à résoudre, car il serait malaisé de peser un volume de 22 litres 4 de vapeur; mais en déterminant la *densité de vapeur* de la vapeur, le problème se trouvera résolu de lui-même par une multiplication très simple. On a, en effet :

$$M = Vd.$$

Tout revient donc à déterminer d puisqu'on connaît V *a priori* (c'est le volume occupé par 22 litres 4 de vapeur) ; on appelle densité d'un gaz ou d'une vapeur, par rapport à un autre gaz, le rapport existant entre le poids d'un certain volume de cette vapeur, au poids d'un égal volume du gaz type, ces volumes étant mesurés dans les mêmes conditions de température et de pression.

Comme gaz type, on peut prendre un gaz quelconque ; en général, on fixe son choix sur l'air ou sur l'hydrogène. Mais on peut, connaissant la densité d'une vapeur par rapport à l'un de ces gaz, passer à la densité de la même vapeur prise, par rapport à tout autre gaz, d'une façon bien simple. Dans l'étude des densités de vapeur on considère : le poids de la vapeur ; sa température ; son volume ; sa pression. Toutes ces données sont reliées entre elles par une formule que nous allons établir.

Appelons, d'une façon générale, a le poids du gaz type pris dans les conditions physiques normales, une température de 273° absolus et une pression de 760 mm. prises au niveau de la mer et à 45° de longitude ; en général, on néglige cette dernière condition. Soit d la densité cherchée, et soit un volume V du gaz à la température absolue T sous la pression H ; soit p le poids de cette masse gazeuse. On a, par définition :

$$d = \frac{p}{\text{poids du gaz type dans les mêmes conditions}}.$$

Si on appelle p' la quantité en dénominateur, on peut écrire :

$$d = \frac{p}{p'}.$$

Il faut trouver p'. Rien n'est plus simple, p' est le poids d'un volume V d'air, à la température T et à la pression H. Soit V_o ce volume ramené à 273° absolus et à 760 mm. de pression. Puisque un centimètre cube pèse a, on aura son poids p en écrivant :

$$p' = aV_o.$$

V_o est ici une quantité auxiliaire qui disparaît aisément en appliquant l'expression combinée de la loi MARIOTTE-GAY-LUSSAC :

$$\frac{VH}{T} = \frac{V_oH_o}{273}.$$

$$V_o = \frac{273VH}{H_oT}.$$

D'où l'on déduit pour p' :

$$p' = \frac{273.V.H.a}{H_oT.}$$

en remplaçant dans l'expression :

$$p = p'a$$

$$p = Vad\ \frac{H}{H_o}\ \ \frac{273}{T}$$

La détermination de d peut se faire de différentes façons ; nous donnons ci-dessous celles auxquelles on a le plus souvent recours.

On peut simplifier encore un peu ; soit V le volume occupé par un poids connu G de gaz ou de vapeur sous une pression connue P, et à une température connue T. Dans ces conditions le poids d'un égal volume d'hydrogène serait en grammes :

$$0.08956VP.\ \frac{273}{T} = 24.45\ \frac{PV}{T}.$$

D'après la loi d'Avogadro-Ampère appelons M le poids moléculaire cherché, nous pouvons écrire :

$$\frac{G.}{24.45\ \frac{PV}{T}} = \frac{M}{2}$$

2 étant le poids moléculaire de l'hydrogène. Nous verrons que cette manière de procéder conduit à une détermination très simple et qu'elle forme la base de la méthode de Victor Meyer.

Détermination de d : *Méthode de Dumas.* — On peut dire qu'elle est la méthode chimique par excellence ; elle est, du reste, la seule donnant des densités de vapeur rigoureusement exactes. Elle revient, en principe, à peser un volume connu de vapeur ; pour l'appliquer, on utilise des ballons de verre que le commerce livre tout préparés et dont la capacité peut varier de 100 à 400 centimètres cubes. Ils sont propres et secs, quand on en fait l'acquisition, et se trouvent fermés à la lampe. Si l'on fait servir de nouveau un de ces ballons, il est nécessaire de le laver d'abord à l'acide azotique, puis à l'eau, et de le dessécher en y faisant passer un courant d'air sec, tout en le chauffant doucement sur une lampe à alcool ; il faut y faire le vide plusieurs fois, et dans les expériences comportant une grande exactitude, au moins 10 fois.

Le ballon, soigneusement lavé et séché à l'intérieur, est alors porté sur une balance de précision, où on le pèse soigneusement, au dixième de milligramme près, en faisant la correction de la pression atmosphérique.

L'équation d'équilibre peut être établie comme suit, en appelant m la masse qu'on doit mettre sur le plateau portant le ballon :

(1) Masse du verre + air sec intérieur — poussée + m = T.

T étant la tarre faisant équilibre. On note la température t, et la pression H, du moment, ramenée à zéro.

Pour bien faire comprendre la marche des opérations, nous considérons d'abord un corps liquide, et nous étendrons ensuite la méthode au cas d'un corps solide. Le cas d'un corps liquide est le cas le plus simple ; on en prend quelques centimètres cubes qu'on place dans un petit vase de Bohême, on chauffe doucement le ballon, en appliquant simplement la main contre sa paroi, et on en plonge l'extrémité dans le vase de Bohême, renfermant le liquide dont on veut déterminer le poids moléculaire. Le ballon se refroidissant, il se fait à l'intérieur un vide relatif, et une petite quantité de la substance se trouve aspirée à son intérieur. On recommence l'opération si la quantité de substance introduite est jugée insuffisante : elle doit former au fond du ballon une goutte d'une largeur de 3 à 3 centimètres et demi. Cela fait, on prend le ballon et on le dispose dans une marmite spéciale après l'avoir encastré dans un support à anneau qui le maintient en équilibre. La marmite contient un liquide approprié à la température finale qu'il convient d'atteindre. Il faut que pendant toute la durée de l'opération, la température aille constamment en montant de façon à éviter toute rentrée d'air.

Soit, par exemple, à prendre la densité de vapeur de l'alcool, qui bout à 78°. On dispose le ballon (fig. 18) dans lequel on a introduit de l'alcool, en suivant la méthode indiquée, dans la marmite renfermant de l'eau, et on chauffe progressivement ; dès qu'on dépasse 78° l'alcool se met à bouillir ; à partir de ce moment on modère le feu de façon à arriver vers 90°. A ce moment on note la température t_2 et la pression correspondante H_2, qui se trouve être très sensiblement identique à H_1, et on ferme à la lampe le col du ballon. On sort celui-ci, on l'essuie et on le lave avec un liquide convenable, on le laisse quelques minutes dans la cage de la balance, pour lui laisser le temps d'équilibrer sa température, et on le pèse à nouveau. On obtient ainsi une seconde équation d'équilibre :

Fig. 18.

(2) Verre + vapeur de la substance + air resté $- \omega + m' = T.$

En appelant m' la nouvelle masse ajoutée à côté du ballon, et ω la poussée. Nous pouvons égaler les deux équations d'équilibre (1) et (2) et, en retranchant les parties communes, on obtient :

(3) Air sec intérieur $+ m =$ vapeur $+$ air resté $+ m'$.

Représentons par :

p. la vapeur ;
p' l'air sec intérieur ;
p'' l'air resté.

L'équation (3) prend la forme (3′) :

$$(3') \qquad p' + m = p + p'' + m'.$$

Il s'agit maintenant de déterminer le volume intérieur du ballon. Pour cela, on le plonge dans de l'eau distillée et on en coupe le bout ; dans ces conditions, étant donné le vide intérieur, l'eau rentre, et, théoriquement, si l'expérience a été bien faite, il ne doit pas rester d'air dans le ballon et l'eau doit le remplir entièrement ; en réalité il n'en est pas tout à fait ainsi, et il reste toujours, quelque bien faite qu'ait été l'expérience, un peu d'air. Quand cette masse d'air est faible, l'expérience est néanmoins considérée comme convenable. S'il y a trop d'air, l'expérience est défectueuse, et il vaut mieux la recommencer que d'essayer de tenir compte du volume occupé par l'air. Si, cependant, on veut tenir compte de cet air restant, on pourra opérer comme il va être dit :

Supposons le ballon plein d'eau, on le retourne avec soin, et on le retire, après l'avoir enfoncé de façon à établir l'égalité de niveau à l'intérieur et à l'extérieur ; on le sèche bien, et on le pèse avec soin. Connaissant le poids de l'enveloppe, on a par différence le poids de l'eau, et par suite le volume occupé par la vapeur au moment de la fermeture du ballon. Ceci fait, on achève de le remplir en s'aidant d'un entonnoir effilé ; on le pèse de nouveau, et on a ainsi le poids de l'eau occupant la place de l'air resté et le volume total du ballon, à la température de l'expérience :

$$\text{Poids de l'eau} = \mathrm{V}o\,(1 + \mathrm{K}\theta)\,d\theta.$$

θ étant la température, et $d\theta$ la densité correspondante à cette température.

On connaît, en outre, le volume de l'air resté dans le ballon au moment de la fermeture de celui-ci : représentons par U ce volume à la température θ et à la pression $\mathrm{H}\theta$.

Calcul de p′. — Nous représentons par p' le poids de l'air sec rem-

plissant le ballon au début de l'expérience ; une formule connue nous donne immédiatement p' en fonction des données expérimentales :

$$p' = \mathrm{V}o\mathrm{U}\,\frac{\mathrm{H}1}{760}\quad\frac{273}{\mathrm{T}}.$$

Calcul de p''. — Nous avons représenté par p'' l'air resté dans le ballon Cet air nous l'avons connu sous deux conditions. Au moment de la fermeture du ballon où il occupait le volume :

$$\mathrm{V}o\,(1 + \mathrm{K}t2)$$

à une pression x inconnue, et, à la température $t2$. Dans la seconde condition, il occupe le volume U, la température $\theta + 273$ en valeur absolue ; la pression $Ho—f$. On en déduit, en appliquant l'expression combinée des lois de MARIOTTE et de GAY-LUSSAC :

$$(1)\qquad \mathrm{V}o\left(\frac{\mathrm{HK}t2}{\mathrm{T}2}\right)x = \mathrm{U}\left(\frac{Ho—f}{\theta + 273}\right)$$

d'où l'on tire le volume de p'' :

$$p'' = \mathrm{U}a\left(\frac{Ho—f}{760}\right)\quad\frac{273}{\mathrm{T}} = \mathrm{V}o\,(1 + \mathrm{K}t2)\,a\,\frac{x}{760}\quad\frac{273}{\mathrm{T}2}.$$

Quant à x on tire facilement sa valeur de l'équation (1).

Calcul de p. — Nous avons représenté par p le poids de vapeur contenue dans le ballon au moment de sa fermeture ; le poids de cette valeur est donné par l'expression :

$$p = \mathrm{V}o\,(1 + \mathrm{K}t2)\;a.d.\;\frac{\mathrm{H} - x}{760}\;\frac{273}{\mathrm{T}2}$$

Quand il s'agit de corps solides, on est obligé de modifier légèrement le *modus operandi* qui précède. La substance solide mise sous forme de pastilles est introduite dans le ballon dont on a évasé le col au préalable ; on étire de nouveau le col, et on poursuit l'opération exactement comme dans le cas d'un corps liquide.

On voit facilement qu'en suivant les indications de cette méthode, on peut prendre la densité des corps dans un grand état de pureté, ceux-ci n'étant en contact qu'avec le verre. Il est, en effet, facile d'introduire dans le ballon tel gaz inerte qu'on désire, aussi obtient-on de cette façon des densités gazeuses très satisfaisantes. Elle présente néanmoins quelques inconvénients ; il faut notamment que

la substance sur laquelle on opère, soit dans un grand état de pureté, faute de quoi les résultats auxquels elle conduit, risquent de n'avoir plus aucune signification ; ainsi, supposons, par exemple, que la substance dont on cherche la densité de vapeur renferme une impureté, moins volatile que la substance elle-même : la substance dont on cherche la densité s'échappera la première et au moment de la fermeture du ballon, il risque de ne rester dans celui-ci que la vapeur provenant de l'impureté; ce cas se présente quand on cherche la densité de l'alcool en solutions aqueuses. On conçoit qu'il suffise de très faibles quantités d'impuretés pour fausser toute une expérience. On peut y remédier en arrêtant l'opération avant la volatilisation complète du corps; il est nécessaire, pour cela, d'introduire une plus forte quantité de substance dans le ballon. C'est là le principal inconvénient ; quant à la méthode elle-même, elle est applicable dans toute la région où le verre ne se ramollit pas, depuis 30° jusqu'à plus de 600°. Comme bain, on utilise pour les températures élevées, des métaux ou leurs alliages.

Sainte-Claire Deville et Troost, ont modifié la méthode, et ont, proposé de remplacer, aux hautes températures, le ballon de verre par un ballon de porcelaine d'environ 100 centimètres cubes de capacité, sphérique, et à col cylindrique, ce qui permet de dépasser beaucoup la température de ramollissement du verre, et d'aller jusque vers 1.200°; on opère avec ces ballons absolument comme il vient d'être dit pour les ballons de verre ; pendant la chauffe, le ballon est muni d'un bouchon de porcelaine, formant soupape hermétique pour l'air extérieur qu'il empêche d'entrer dans l'appareil, mais permettant la sortie de l'air intérieur dilaté. Le chauffage doit être progressif, comme avec le ballon de Dumas ; au moment où la température est constante et où la substance intérieure s'est volatilisée et a rempli le ballon, on le ferme, en attaquant le col et le bouchon au chalumeau oxydrique, de façon à souder le tout ensemble.

On sort le ballon de son enceinte, on le nettoie et on le pèse ; la suite des opérations est en tous points analogue à celle vue au cas du ballon Dumas.

Il est bien entendu que dans un cas comme dans l'autre, on tient compte, dans la tare finale, du bout de verre qu'on a dû couper pour ouvrir le col du ballon.

La méthode de chauffage utilisée par Sainte-Claire Deville et Dumas, mérite une attention toute particulière ; ils opéraient à l'aide de bains de vapeurs métalliques ou métalloïdiques ; comme métal-

loïdes, ils utilisaient le soufre ; comme métaux, le mercure, le zinc, le cadmium, etc. La seule difficulté réside dans l'évaluation exacte de la température atteinte ; il est vrai qu'aujourd'hui la difficulté qu'avaient rencontrée Deville et Troost, n'existe qu'à un bien moindre degré, attendu que nous possédons des moyens de mesure particulièrement exacts et sensibles depuis quelques années, pour ces hautes températures, et en particulier à l'aide des pyromètres électriques. Seulement, à ces températures élevées, il se produit des échanges de calories par rayonnement, qui empêchent le ballon de demeurer à température constante. M. Troost, pour éliminer ce rayonnement, a eu l'ingénieuse idée de remplacer le bain de vapeurs, par un fourneau à pétrole constitué par de solides massifs en maçonnerie, et entretenu par un filet régulier de pétrole permettant d'établir un régime permanent. Le ballon est placé, dans ce cas, dans une cavité ménagée dans la masse.

La méthode de Dumas offre néanmoins quelques inconvénients ; entre autres, elle oblige d'opérer à la pression atmosphérique, pression à laquelle certaines substances sont détruites avant d'émettre des vapeurs.

Pour permettre de prendre la densité de vapeur de ces substances, il a fallu perfectionner le ballon Dumas, de façon à pouvoir opérer à une pression voulue, voire même dans le vide. Il y a derrière cette question, outre un intérêt pratique, un intérêt scientifique important, celui de l'étude de la variation de la densité avec la variation de pression.

Voici comment on procède :

On recourbe le col du ballon servant dans la méthode ordinaire, et on l'étire en parois épaisses, de façon à pouvoir y passer un caoutchouc à vide. On relie cette partie avec un système réfrigérant formé de trois boules dans lesquelles le liquide se condense, et qui est suivi d'un régulateur à vide et d'un tube portant un robinet à trois voies permettant de mettre successivement l'intérieur du ballon en communication avec un petit manomètre tronqué du genre de ceux fixés sur les machines pneumatiques, et avec une trompe à vide, sur le trajet de laquelle on dispose un système de tubes desséchants. Le reste de l'appareil n'est pas modifié ni, non plus, la marche générale de l'opération, qui s'effectue absolument comme dans le cas ordinaire, sauf que, pendant toute sa durée, on maintient la pression à la limite qu'on s'est fixée, ce qui est très facile, et ce qui ne présente aucune difficulté, si on utilise un régulateur à vide, par exemple celui de M. G.

Bertrand, très pratique pour ce genre d'opérations. La température s'élève graduellement jusqu'au maximum T qu'on s'est fixé, maximum qui, dans ces nouvelles conditions, est toujours inférieur au point d'ébullition sous pression normale, et sera d'autant plus petit que la pression sera elle-même plus faible. Quand on est au maximum, on s'assure que la pression est bien celle voulue, et on fait jouer la trompe si on l'a interrompue, ou on rétablit la communication si on utilise un régulateur.

A ce moment, on lit T et H, et on fond au chalumeau, le col du ballon ; comme il y a un vide relatif à l'intérieur, cette opération est très facile. On détache le ballon, et on prend soin de ne pas égarer le tube de verre resté dans le caoutchouc, et dont il faudra tenir compte dans les pesées. On poursuit la suite des manipulations absolument comme dans le cas ordinaire. Il est bien évident qu'on ne saurait pousser trop loin le vide, sans nuire à l'exactitude.

Méthode de Hofmann. — La méthode de Hofmann se différencie de celle de Dumas par ce fait, qu'au lieu de prendre un volume connu de vapeur et de le peser, on prend un poids connu de substance, dont on détermine le volume à l'état entièrement vaporisé.

L'appareil préconisé par Hofmann (fig. 19) est des plus simples : c'est un tube barométrique étroit de 2 centimètres de diamètre, et de 1 mètre environ de hauteur. Il porte deux graduations ; l'une en centimètres cubes, partant du haut, et l'autre en millimètres, et dont le zéro est en bas. Ce tube peut être entouré d'un manchon fermé par deux bouchons, dont l'un sert à le supporter sur le tube principal ; on peut faire passer dans ce manchon un courant de vapeur, provenant d'un liquide en ébullition, et choisi convenablement suivant la détermination que l'on a en vue.

Fig. 19.

L'expérience a montré que, quand la vapeur a passé pendant un certain temps, le manchon et le tube prennent la température de la vapeur, et pour connaître cette température, il suffit de prendre la

température de la vapeur au générateur lui-même. Elle reste constante durant toute l'expérience.

Il suffit de la connaître à un demi-degré près.

La substance est mise, soit sous forme de pastilles, si elle se présente à l'état solide, soit introduite dans de petits flacons bouchés à l'émeri, ou dans des ampoules en verre mince, si elle est liquide. On en détermine le poids très exactement.

Le tube, soigneusement lavé et séché, est rempli de mercure puis retourné sur une cuve à mercure, de façon à obtenir, à la partie supérieure, une chambre barométrique. On fixe alors le manchon et on chauffe l'ensemble à la température qu'on s'est assignée. Celle-ci une fois atteinte, on fait passer la substance dans la chambre barométrique en s'aidant d'une pince recourbée. Il suffit, pour cela, de la présenter sous le mercure, à l'orifice du tube. Dès son arrivée dans la chambre barométrique elle se volatilise, et le mercure baisse (pour que l'expérience soit convenable il faut qu'il y ait un léger excès de substance) puis devient bientôt stationnaire.

Dans ces conditions, on note la température T. On lit le volume V^P occupé par la vapeur ; le volume est donné par la graduation du tube, on le ramène à zéro degré $V = V'(1 + M)$. On détermine la pression de la vapeur par différence ; connaissant la pression extérieure au moment de l'expérience et la pression H, de la vapeur dans le tube, pour avoir cette pression H, on note la hauteur du mercure dans le tube, soit H' et soit μ le coefficient de la dilatation du verre. On a $Hi = \frac{H'}{1 + \mu t}$. Cette pression étant ramenée à zéro, la pression de la vapeur est, en appelant Bo la pression atmosphérique ramenée à zéro $H = Bo - Hi$. Ces données, jointes à la connaissance de a permettent de résoudre l'équation générale, et d'en tirer la valeur de d.

La méthode de HOFMANN présente quelques défauts. Il est facile de voir, en effet, que tout le mercure n'est pas à la même température. Si l'on connaît la température des couches supérieures, celle des couches inférieures demeure absolument inconnue. Cependant cette erreur n'a qu'une importance secondaire, elle est faible, et peut être calculée d'une façon approximative ; elle est d'autant plus grande que la température du manchon est elle-même plus élevée. Une seconde cause d'erreur se joint à celle-ci. Quoi qu'on fasse, la vapeur n'est pas pure ; elle est toujours plus ou moins souillée de vapeur de mercure ; tant qu'on ne dépasse pas 150° on peut négliger la tension de celle-ci, mais au-dessus de cette température la tension de la vapeur

de mercure doit entrer en ligne de compte, et on doit la retrancher de la tension propre de la vapeur. On a alors, pour celle-ci, une expression de la forme :

$$H = Bo - Hi - f$$

où f est la tension de la vapeur de mercure, à la température du manchon.

Il est facile de voir, en outre que, par suite du contact de la vapeur et du mercure, la méthode ne peut être employée avec les substances susceptibles d'avoir une action chimique sur le mercure. C'est parfois un grave inconvénient.

Certains perfectionnements ont été apportés à la méthode primitive ; Wichelhaus a proposé une modification qui a remédié à l'inconvénient provenant de la différence de température des diverses parties de la colonne mercurielle. La partie essentielle de l'appareil que nous venons de voir plus haut, n'est en rien modifiée ; seule, la partie inférieure est munie d'un système de fermeture qui permet de retirer le tube une fois plein de mercure, et renfermant déjà la substance, de la cuve, et de porter l'appareil tout entier dans le manchon de chauffage. A cet effet, la base du tube barométrique est rodée, et peut être coiffée d'un tube de verre recourbé et effilé, également rodé. Le rodage est fait de telle sorte que les pièces occupent toujours des positions identiques, et de telle façon que le plan horizontal passant par l'extrémité du tube recourbé, coupe le tube principal suivant le même cercle qu'on prend comme origine de la graduation en parties d'égales longueurs. La première partie de la manipulation de l'appareil, n'est en rien modifiée ; mais, après avoir introduit la substance dans la chambre barométrique, et sans sortir le tube de la cuve à mercure, on le coiffe de son chapeau, également plein de mercure. On peut alors sortir le tube de la cuve, sans crainte de voir la colonne mercurielle s'abaisser. La méthode de Hofmann est moins à la portée du chimiste que la méthode de Dumas : elle est moins simple, moins exacte, elle n'a plus guère aujourd'hui d'intérêt dans les laboratoires.

Méthode de Victor Meyer.— La méthode de Victor Meyer est très ingénieuse, et a eu un grand succès dans les laboratoires de chimie.

L'appareil (fig. 20) se compose d'un petit cylindre en verre de sept à huit centimètres de haut, et de un centimètre de diamètre ; il se termine par un tube de plus faible diamètre et pouvant être fermé par un bouchon à sa partie supérieure. Il est, en outre, muni à deux ou trois

centimètres de celle-ci, d'un tube latéral formant tubulure. Sur cette tubulure peut être adaptée, soit par soudure, soit par rodage, un tube abducteur qui débouche sous une cuve à eau.

Pour prendre une densité, l'appareil doit être chauffé ; pour cela, on utilise en général, comme dans la méthode d'Hofmann, un manchon de diamètre un peu supérieur à celui du cylindre, et portant un renflement à sa partie inférieure. Dans la partie inférieure de ce manchon, on met un liquide à peu près pur, dont on entretient l'ébullition à l'aide d'un bec Bunzen ; on obtient ainsi une température assez constante, ce qu'il est facile de vérifier à l'aide de l'appareil lui-même. Supposons, en effet, que l'appareil soit fermé et qu'on le chauffe, tant que la température ira en croissant, l'air intérieur se dilatera et s'échappera à travers l'eau de la cuve ; dès que la température devient constante ce dégagement gazeux devra cesser.

C

La substance dont on veut prendre la densité de vapeur est mise, soit sous forme de pastilles, soit dans une ampoule en verre très mince ; il en faut une très petite quantité, quelques décigrammes à peine, qu'on pèse avec grand soin. On chauffe alors le manchon dans lequel on a mis un liquide convenable, et qui varie suivant la température qu'on veut atteindre. Lorsque la température de l'appareil est devenue constante, on coiffe l'extrémité du tube abducteur d'une cloche graduée pleine d'eau ; ceci fait, on ouvre le tube, on laisse rapidement tomber la substance dans l'appareil, et on referme aussitôt.

Fig. 20.

Arrivée au fond, la substance fond d'abord si elle est solide, et se volatilise ; mais la vapeur formée n'a pas le temps de se diffuser elle reste dans le bas de l'appareil, et la proportion de substance introduite doit être telle que cette vapeur occupe un tiers seulement du cylindre. On comprend facilement qu'en croissant, cette vapeur doit occuper un certain volume, et ce volume, elle doit le prendre à l'air qu'elle

refoule, comme le ferait un piston. Le contre-coup de ce déplacement se traduit par le dégagement d'une certaine quantité d'air. Il est évident que l'air qu'on recueille sur la cuve à eau occupait dans l'appareil un volume identique à celui pris par la vapeur en naissant ; et il suffit de peser cet air pour avoir le poids de l'air occupant le même volume que celui de la vapeur, dont on connaît le poids par pesée directe de la substance vaporisée. En pratique on ne pèse pas le gaz recueilli sur la cuve, on se contente de mesurer son volume sur la cuve à eau et on calcule le poids correspondant à ce volume. Soit v ce volume, t, la température, h, la pression ; le poids p' de l'air est donné par l'expression :

$$p' = Va \frac{Hf}{760} \frac{273}{T}$$

Si p est le poids de substance introduite dans l'appareil, on a facilement la densité d cherchée :

$$d = \frac{p.}{p'}.$$

Cette méthode donne d'excellents résultats, mais il y a une petite difficulté opératoire ; c'est l'introduction de la substance ; quand on remet le bouchon brusquement, il peut y avoir dégagement d'une bulle d'air ; aussi a-t-on imaginé divers artifices, pour parer à cet inconvénient. En voici deux : on coiffe la partie supérieure du tube d'un bout de caoutchouc comme l'indique la figure 21 qui ne représente que la partie supérieure de l'appareil. La substance est disposée en s, et on ferme le tube de caoutchouc par un bout de tige de verre ; quand on a atteint la température de l'expérience, on redresse le caoutchouc, et la substance tombe dans l'appareil sans qu'on ait à craindre aucune rentrée d'air.

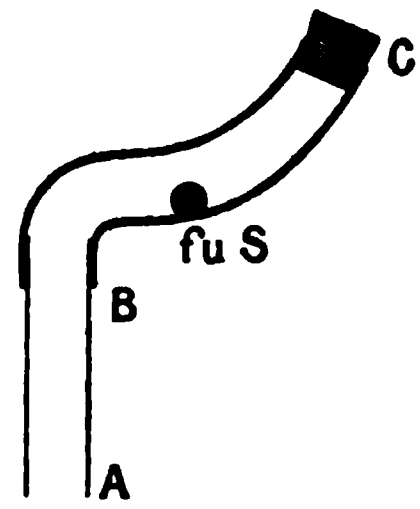
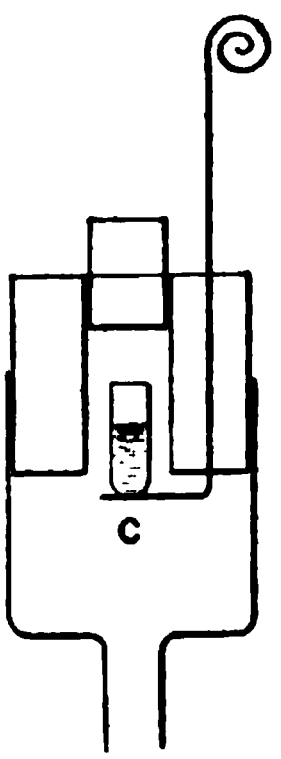


Fig. 21.

La figure 21 représente un autre dispositif. On introduit un petit tube tt' dans le bouchon en liège qui ferme l'apparcil ; ce petit tube est fermé en t, l'orifice t' est ouvert, mais obstrué par un petit disque métallique, roulé en spirale et dont une des extrémités se termine, à l'extrémité du bouchon, par une petite boucle. La spirale, projetée sur le plan, se présente comme en d ; elle ferme donc le tube dans lequel on a mis, en s la substance ; pour faire tom-

ber celle-ci dans l'appareil, il suffit, de l'extérieur, de faire tourner le disque : la manœuvre se comprend d'elle-même.



Détail de la fermeture

Fig. 22.

La méthode de Victor Meyer présente de très nombreux avantages. Elle dispense de la connaissance de la température à laquelle on opère ; il suffit que cette température demeure constante pendant tout le cours de l'opération. Il est également inutile de connaître la pression. D'autre part, l'opération ne demande qu'une quantité extrêmement faible de substance, et les manipulations sont à peu près nulles, en tout cas sans aucune difficulté.

A côté de ces avantages, existent quelques inconvénients. La vapeur, notamment, est toujours et nécessairement en contact avec un gaz, de l'air, si on opère sans précautions ; mais rien n'est plus simple, si le besoin s'en fait sentir, d'opérer dans un autre gaz, dont il suffit de remplir l'appareil au préalable. On ne connaît pas la pression vraie de la vapeur ; il est très probable que c'est celle de l'atmosphère, mais il n'y a aucune certitude à cet égard — il se peut qu'il y ait diffusion de la vapeur. C'est là un inconvénient, car on a ainsi la densité à une pression inconnue, alors qu'il peut être intéressant de connaître cette pression avec quelque certitude ; d'autre part, pour les vapeurs susceptibles de se dissocier, la présence d'un gaz indifférent peut hâter cette dissociation. Enfin, l'appareil primitif étant en verre, ne peut être employé au delà de la température de ramollissement de celui-ci, c'est-à-dire pas beaucoup plus loin que 600°.

Pour les températures supérieures à 600°, on a préconisé des appareils dont la partie inférieure est en porcelaine. On leur donne une forme analogue à celle de l'appareil en verre. Le tube en est seulement plus court, et il est raccordé au reste de l'appareil, qui demeure fait en verre, à l'aide d'un caoutchouc. Le chauffage s'effectue en général au four Perot, où l'on ne chauffe que la partie en porcelaine, que l'on a, au préalable, introduite dans deux creusets en terre qui protègent l'appareil, et assurent la constance de la température. Voici le mode opératoire adopté dans ce cas :

On prend deux creusets en terre et de dimensions telles que l'appareil puisse y pénétrer. On perce le fond de l'un d'eux ; et on le dispose comme l'indique la figure, l'un reposant directement sur le fromage

du four, et l'autre sur les bords du premier, de façon à enfermer l'appareil entre ces deux creusets (fig. 23).

L'appareil étant ainsi disposé à l'intérieur du four, on y fixe l'ajustage en verre, on le remplit du gaz dont on a fait choix, si ce n'est pas l'air, à l'aide d'un tube plongeant au fond ; enfin, on le ferme et on le chauffe. Le gaz se dilate, et s'en va ; au bout d'un certain temps on constate, en opérant avec du gaz à pression constante, qu'on a atteint une température constante. Il est évident que plus on donne de gaz, plus élevée sera la température atteinte.

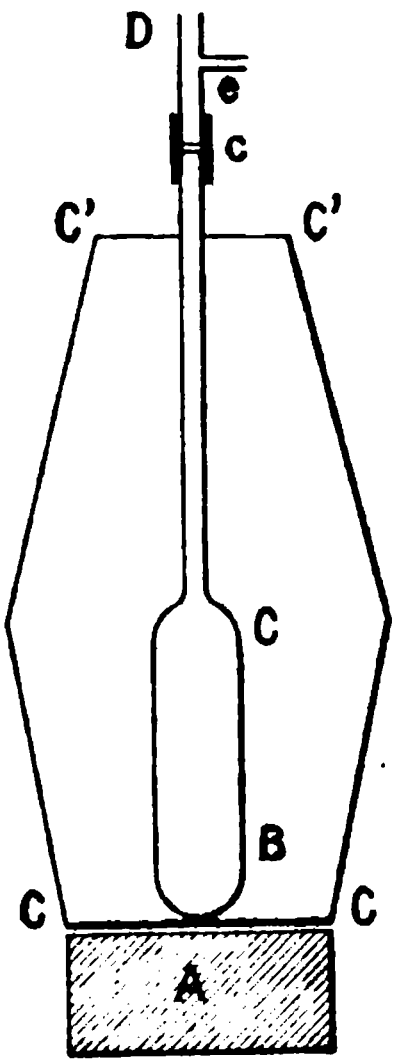


Fig. 23.

Quand on désire évaluer cette température, la méthode la plus commode repose sur l'emploi d'une pince thermo-électrique ; mais on peu également se servir de l'appareil lui-même. Il suffit, en effet, de mesurer l'air restant dans l'appareil, et d'appliquer la formule connue de la dilatation des gaz.

Pour cela, on introduit dans l'appareil un mince tube de platine fixé à un bouchon ce qui permet de boucher l'appareil ; puis on balaye le gaz restant dans le système, après équilibre de température, par un courant d'anhydride carbonique ; on recueille les gaz sortant de l'appareil, sur une cuve à eau potassée, qui absorbe tout l'anhydride carbonique.

On peut arrêter le courant, quand les bulles de gaz sont absorbées sans résidus par la potasse. On obtient, non seulement le gaz qui remplissait le cylindre inférieur, c'est-à-dire la seule partie intéressante au point de vue de l'évaluation de la température, mais aussi la masse totale de gaz qui garnit l'appareil, d'où une erreur à laquelle il est nécessaire de porter remède. On utilise, à cet effet, un petit appareil dit compensateur. C'est tout simplement un appareil identique au premier, sauf qu'il lui manque le cylindre inférieur. On l'introduit dans le fourneau dans une position identique à celle de l'appareil proprement dit, et on opère sur lui comme avec l'appareil principal. Il est facile de comprendre qu'en retranchant du volume gazeux primitif, le volume gazeux que représente le compensateur on puisse avoir, très approximativement, le gaz de la partie chaude, c'est-à-dire le seul qui puisse entrer avec fruit dans le calcul de la température.

Soit d la densité du gaz remplissant l'appareil, prise par rapport à

l'air ; ω son poids ; V*o* le volume à zéro du cylindre inférieur et x la température inconnue. On a :

$$\omega = Vo\,(1 + Kx)\,ad\,\frac{H}{760}\,.\,\frac{273}{273 \times x.}$$

d'où l'on tire la valeur de x.

En employant des ballon de porcelaine, on peut opérer jusqu'à des températures de 1770 degrés, mais il faut pour cela de la très bonne porcelaine.

Grâce à cet appareil, on voit que la méthode de V. Meyer peut être appliquée dans toute la limite de l'échelle thermométrique. La seule condition nécessaire de bon succès, est que la température soit bien constante pendant les quelques minutes que demande l'opération ; et en outre, il faut que la vapeur reste dans le 1/3 inférieur de l'appareil ; on pourrait croire que cette obligation est contraire à la prise de densité de vapeur inférieure à celle de l'air en présence de ce gaz lui-même ; il n'en est rien, et la vitesse de l'opération est telle que les phénomènes de diffusion n'ont pas le temps de se manifester.

La méthode de Meyer n'est pas uniquement applicable à l'état solide, ou liquide, elle l'est encore à l'état gazeux et voici comment Victor Meyer, lui-même, a résolu le problème dans ce cas intéressant, et a pu obtenir la densité à l'état solide, de corps gazeux eux-mêmes. Il fait entrer le gaz sous forme de combinaison solide, la combinaison étant choisie de telle sorte qu'elle soit aisément décomposable et que la partie additive, c'est-à-dire celle qui n'offre aucun intérêt, ne soit pas volatile, c'est-à-dire ne puisse nuire à la prise de la densité de vapeur. Considérons par exemple, l'oxygène, et proposons-nous de trouver sa densité de vapeur à l'état solide. Soit AO une combinaison solide d'oxygène qui, en se décomposant, donne une quantité O d'oxygène et un reste A, solide et fixe ; dans ces conditions tout se passe comme si on était parti d'oxygène solide. Prenons par exemple, de l'oxyde d'argent Ag^2O facilement décomposable en $Ag^2 + O$. En prendre un poids donné revient à prendre un poids d'oxygène solide égal à celui qu'il contient. On met cet oxyde d'argent sous la forme de pastilles solides, et on s'en sert, absolument comme on le ferait pour de l'oxygène solide. L'expérience montre que la quantité de gaz dégagée dans l'appareil est absolument proportionnelle aux poids moléculaires.

Si le gaz introduit au préalable dans l'appareil est un gaz fixe, azote, hydrogène, la conclusion immédiate qui ressort du fait expéri-

mental précédent est la suivante. Ou bien les deux gaz suivent la loi d'Avogadro, comme ils le font aux basses températures, ou bien, s'il y a perturbations, les deux gaz sont atteints identiquement. Supposons que l'appareil soit plein d'azote ; il nous faut admettre, soit que l'azote et l'oxygène ont bien pour formule N^2 et O^2 à toutes températures, soit qu'ils sont également dissociés, par l'effet de l'élévation de température. Or, il est peu probable que deux gaz aussi différents que le sont l'azote et l'oxygène, s'ils sont dissociés, le soient identiquement.

Il est infiniment plus logique d'admettre, qu'ils conservent aux températures des expériences, les formules qu'ils ont aux températures plus basses N^2 et O^2. Mais on peut prouver péremptoirement qu'il en est bien ainsi, car nous connaissons un gaz qui se comporte constamment comme une molécule atome ; ce gaz est la vapeur de mercure, et il suffit de prendre la densité du mercure dans l'azote, par exemple, à 1.200 ou 1.500°, pour pouvoir en déduire, avec facilité, si l'azote est oui ou non dissocié.

L'expérience a été faite par Victor Meyer, et il a trouvé qu'une molécule atome de mercure, chasse exactement une molécule d'azote N^2. On peut donc conclure, en toute certitude, que la formule de l'azote et de l'oxygène correspond bien aux symboles que nous avons adoptés.

Ce résultat a une portée théorique considérable, et dépasse, de beaucoup, la simple détermination des poids moléculaires.

Remarque sur la détermination des poids moléculaires à l'aide des densités de vapeur.

Les poids moléculaires obtenus par ces méthodes ne sont jamais qu'approximatifs, car les gaz et les vapeurs ne suivent pas rigoureusement, comme nous le savons déjà, la loi de Mariotte. Cet inconvénient n'a qu'une faible importance, car, ce qui importe surtout c'est de pouvoir choisir, entre les divers nombres que donne l'analyse chimique. Dans ce cas, une erreur, fût-elle de 5 à 10 o/o n'a qu'une faible importance.

II. — Détermination par la pression osmotique

La loi qu'on applique pour la détermination de la grandeur des molécules dans les solutions diluées, correspond entièrement à celle d'Avogadro-Ampère, qui régit l'état gazeux de la matière ; elle peut s'énoncer de la façon suivante : *les solutions qui, à la même tempé-*

rature, exercent la même pression osmotique, contiennent dans le même volume, le même nombre de molécules dissoutes.

Ici, la pression osmotique tient lieu de pression gazeuse.

C'est ainsi que nous avons vu, ailleurs, qu'il y a une similitude complète entre les gaz et les corps dissous ; qu'à température identique et à volume semblable, une molécule gazeuse, ou dissoute dans un liquide, a même pression gazeuse ou osmotique ; il est bien évident, par suite, que la pression osmotique peut, dès lors, servir à déterminer les poids moléculaires, et nous l'avons vu, du reste, dans le paragraphe où nous avons fait l'étude de cette pression osmotique.

Pfeffer a trouvé, par exemple, que la pression osmotique d'une solution de saccharose à 1 pour 100, à 32° est de 544 millimètres. Nous pouvons donc, de ces données, déduire le poids moléculaire du saccharose. En nous rapportant à ce qui a été dit précédemment, on voit que cette valeur est donnée par la formule :

$$\frac{1 \times 24.400 \times (273 + 32) \times 760}{100 \times 273 \times 544.} = 347$$

Le poids moléculaire exact étant de 342, on voit que l'approximation atteinte par ce moyen est très satisfaisante.

Nous avons vu, aussi, qu'on peut déterminer les poids moléculaires en s'appuyant sur la formule de van t'Hoff :

$$Am = 0.1976\ T^2.$$

L'étude de cette formule a montré qu'elle s'accorde tout à fait avec les expériences de Raoult.

Les mesures osmotiques sont souvent délicates et difficiles, mais par comparaison d'isotomie, on peut opérer facilement et sûrement. Nous avons indiqué ailleurs les mesures de Pfeffer, avec les cellules végétales, et celles de Hamburger avec les globules sanguins. L'isotomie peut parfaitement servir à la détermination des poids moléculaires. Les méthodes de mesure que nous allons voir maintenant découlent du même principe général.

III. — Détermination par la tonométrie et l'ébullioscopie

Nous avons vu que par la connaissance de l'abaissement de tension de vapeur des solutions, il est possible d'arriver à la connaissance des poids moléculaires. Pour cela, il convient d'appliquer la formule :

$$\frac{f-f'}{f}\times\frac{100}{P}\times\frac{M}{M'}=\frac{d'}{d}$$

où M′ est le poids moléculaire du solvant, et M celui du corps dissous ; f' la tension de vapeur de la solution, et f celle du solvant pur, à la même température, P le poids du corps fixe, dissous dans 100 grammes du solvant. On peut très généralement prendre $\frac{d'}{d}$ égal à l'unité sans grande erreur. De la formule générale on peut déduire successivement :

$$M=\frac{d'}{d}\times M'\times\frac{P}{100}\times\frac{f}{f-f'}$$

$$M'=\frac{d'}{d}\times M\times 100\times\frac{f-f'}{fP}$$

Voici comment on peut conduire une semblable détermination ; prenons un exemple donné par Raoult : détermination du poids moléculaire de l'essence de térébenthine.

Le solvant étant l'éther, la température de 20°, on trouve :

$$\frac{d'}{d}=1.01\ M^1=74\ \frac{d'}{d}+M'=75.5$$

On fait deux expériences, en prenant successivement pour 100 grammes d'éther, 18 gr. 512 et 11 gr. 146 d'essence de térébenthine.

On trouve :

$$\frac{f-f'}{f}\times 100=9{,}19\text{ et }6{,}00$$

$$\frac{f-f'}{fP}\times 100=0.496\text{ et }0.529$$

d'où l'on déduit pour M les deux valeurs approchées M = 152.1 et 144.1 au lieu de M = 132.

On voit que le poids moléculaire semble croître avec la concentration. Pour avoir le poids moléculaire vrai, ou tout au moins correspondant à une dilution infinie, on le détermine graphiquement. Il suffit de porter sur deux axes de coordonnées, verticalement les poids moléculaires, horizontalement les concentrations correspondantes ; plusieurs déterminations donnent la courbe des poids moléculaires, à concentrations croissantes par exemple, et il suffit de prolonger cette courbe à l'origine. C'est ce qui a été fait dans le graphique ci-contre (fig. 24), d'où pour l'essence, un poids moléculaire de 132, le

poids moléculaire vrai étant de 136. Les formules précédentes peuvent se ramener à l'expression plus simple :

$$M = A \frac{fP}{f - f'} .$$

Or A est une constante qui varie avec les divers solvants. Voici la valeur de cette constante d'après RAOULT :

Benzine	A = 0.725
Ether	0.770
Acétone	0.590
Alcool.	0.465
Eau.	0.185
Acide formique . . .	0.713
» acétique. . . .	0.978

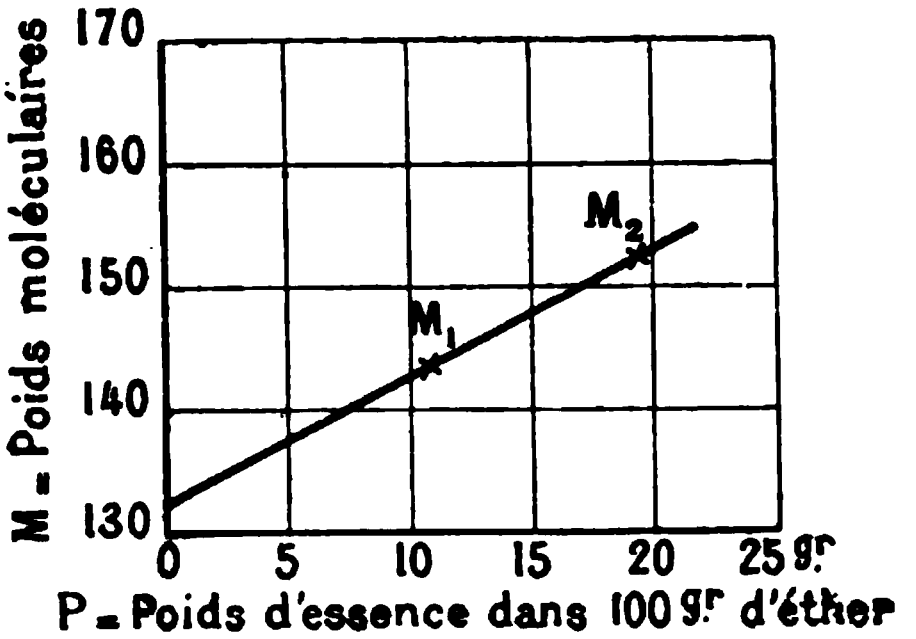


Fig. 24.

Dans ces recherches on n'utilise pas l'appareil tel que nous l'avons décrit ailleurs. M. RAOULT a reconnu que pour les substances organiques, en employant l'éther comme solvant, on peut simplifier le mode opératoire, supprimer l'étuve et opérer à température ambiante. Il est toujours nécessaire de dresser un graphique, c'est-à-dire de faire plusieurs déterminations et de prolonger la courbe à l'origine.

Avec les substances salines on rencontre quelques anomalies : c'est ainsi que le poids moléculaire tonométrique du perchlorure de fer conduit à la formule :

$$FeCl^3$$

et non pas à la formule généralement adoptée :

$$Fe^2Cl^6,$$

M. Lespieau a trouvé, d'autre part, que la formule tonométrique de l'azotate d'urane est de :

$$4(UONO^3) + 12H^2O = 1005,$$

soit quadruple de la formule ordinaire.

Les résultats précédents peuvent être obtenus par la méthode statico-dynamique ou ébullioscopique. On peut opérer de deux façons. Soit d'abord déterminer f et f' qui figurent dans la formule fondamentale par la méthode d'ébullition : la force élastique f' de la vapeur d'ébullition à la température T, est donnée par le baromètre, et celle de f, vapeur du solvant pur, on la trouve dans les tables. Elle s'applique à l'aide d'un ébullioscope, mais demande un poids assez élevé de substance.

Au lieu d'opérer ainsi, on peut calculer les résultats suivant la méthode de Bechmann, en se servant de l'élévation du point d'ébullition Δ et en appliquant la formule que nous avons vue ailleurs (page 177) :

$$K = \frac{M\Delta}{P}$$

d'où l'on tire, pour M :

$$M = K\frac{P}{\Delta}.$$

La valeur de la constante K varie d'un solvant à l'autre ; voici quelques-unes de ces constantes se rapportant aux solvants les plus ordinairement employés :

Eau	K = 5.2
Alcool	11.5
Ether	21.3
Acétone.	16.8
Benzine.	25.8
Chloroforme . . .	36.6

Cette manière d'opérer est plus rapide et plus simple que la précédente, mais elle est aussi moins exacte ; elle n'est applicable qu'aux solutions étendues. La valeur de coefficient K varie avec la température d'ébullition. M. Raoult a montré qu'elle croît ou décroît de 0,008 de sa valeur quand, par suite d'une variation de pression, la température d'ébullition du solvant s'élève ou s'abaisse d'un degré à partir du point d'ébullition normal. Il faut bien noter qu'on peut uti-

liser un solvant absolument quelconque, voire même un métal, et qu'à ce point de vue les méthodes tonométrique et ébullioscopique sont précieuses.

Si on compare la détermination des tensions de vapeur à la mesure des pressions osmotiques, on s'apercevra bien vite que la première est bien inférieure à la seconde comme sensibilité. C'est ainsi, par exemple, qu'une solution de sucre à 1 o/o dont la pression osmotique est de $\frac{2}{3}$ d'atmosphère, ne présente à 100°, qu'une diminution de tension de 0,4 millimètres. Cependant, vu les difficultés pratiques que présente la mesure exacte des pressions osmotiques, il y a généralement avantage à utiliser la détermination des tensions gazeuses.

IV. — Détermination par la cryoscopie

Comme nous l'avons vu précédemment (voir p. 154), il y a, entre le poids P d'un corps dissous dans un volume donné et connu de solvant, son poids moléculaire et l'abaissement du point de congélation de la solution, une relation qui permet, toutes ces quantités moins une étant connues, de déterminer la quantité inconnue. Cette relation est de la forme :

$$A = \frac{CM}{P}$$

d'où l'on tire, pour M, la valeur :

$$A = \frac{AP}{C}$$

en appelant A l'abaissement moléculaire.

La quantité A est une constante qui varie suivant le solvant considéré. Voici les valeurs moyennes qu'elle prend dans différents solvants :

Eau	A = 18.50
Benzine.	50.00
Acide acétique. . .	39.00
Phénol	74.00
Naphtaline. . . .	72.00

Van t'Hoff a montré qu'on peut écrire, d'autre part, que :

$$\frac{CM}{P} = \frac{0{,}02T^2}{L^2}$$

en appelant T la température absolue de congélation, et L la chaleur latente de fusion du solvant. Malheureusement, les valeurs de L ne sont pas connues avec une très grande exactitude. On trouve ainsi :

Eau	79.25 — 80
Acide acétique. .	41.60 — 44.34
Benzène. . . .	29.10 — 30.20

Tous les liquides dont le point de congélation peut être déterminé exactement, peuvent être employés comme solvants dans ce genre de recherches, mais ceux qu'il convient d'employer de préférence pour les déterminations cryoscopiques, sont l'eau l'acide acétique et le benzène. Quel que soit le solvant employé, il faut absolument qu'il soit tout à fait pur. Comme remarque pratique, il faut noter que le poids du corps à dissoudre dans 100 grammes de solvant, doit être calculé de façon à produire un abaissement de 1° environ, dans le point de congélation.

Il est, en outre, toujours bon de faire deux déterminations sur deux dissolutions inégalement concentrées ; on portera les valeurs obtenues sur deux axes de coordonnées, de façon à pouvoir tracer une courbe qui sera celle des poids moléculaires ; en poursuivant cette courbe à l'origine, on aura le poids moléculaire pour une dilution infinie ; c'est celui qu'on adopte généralement.

Quand un même corps peut se dissoudre dans plusieurs solvants, on doit toujours profiter de cette circonstance pour déterminer son poids moléculaire dans plusieurs d'entre eux, afin de se ménager un moyen de contrôle. En cas de désaccord, c'est le plus faible des poids moléculaires trouvés qu'on doit adopter.

Si l'on ne dispose pas de solvant pur, on peut quand même cryoscoper, mais il faut alors opérer par comparaison.

On mesure l'abaissement C du corps dont on cherche le poids moléculaire x, on détermine ensuite l'abaissement C_1 que produit dans la même quantité de solvant le même poids d'un autre corps de composition analogue et dont on connaît le poids moléculaire M_1. Le poids moléculaire x peut alors se déduire de l'expression :

$$\frac{x}{M_1} = \frac{C_1}{C} .$$

L'appareil qu'on emploie est celui que nous avons décrit plus haut ; comme mélange réfrigérant on prend souvent de la glace, souvent aussi un liquide volatil tel que le sulfure de carbone, dont on force l'évaporation par un courant d'air. Il y a toujours surfusion avant la congélation du liquide ; il arrive quelquefois que cette surfusion atteint une assez grande valeur ; il se sépare du solvant solide, et la solution se concentre : l'abaissement trouvé dans ce cas est un peu fort. Il n'y a qu'à recommencer l'expérience si on le juge nécessaire, mais on peut aussi faire une correction. M. Raoult a montré qu'il suffit de retrancher de l'abaissement trouvé, la quantité $\frac{Cs}{Lr}$ où s représente le degré de surfusion, et L la chaleur latente de fusion. Cette correction est généralement inférieure au centième de degré.

V. — Méthode de Ramsay et Schields par l'énergie de surface

Cette méthode est applicable seulement aux corps liquides purs. D'abord indiquée par Eotvos en 1886, elle fut perfectionnée et mise au point par MM. Ramsay et Schields en 1893.

Quelques explications vont être nécessaires pour bien faire comprendre le principe de cette nouvelle méthode.

Dans certains cas particuliers, les phénomènes de l'hydrostatique subissent des perturbations auxquelles on a donné le nom de *phénomènes capillaires*. Ceci est dû à ce que, entre les molécules, sous quelque état qu'elles se présentent, existe une attraction particulière qui tend à diminuer la distance qui les molécules d'une surface libre, et à laquelle on donne le nom de *tension de surface* ou de *tension superficielle*. Cette tension de surface est une force exprimable en dynes. Un grand nombre d'expériences ont été faites pour mesurer cette tension superficielle, et Wolf a montré qu'elle décroît à mesure que la température s'élève. On donne le nom d'*énergie superficielle* au produit de la tension superficielle par une surface. Soit A la constante de tension superficielle d'un liquide, s la surface libre de celui-ci ; As est l'*énergie superficielle*.

Soit M, maintenant, la masse moléculaire d'un corps liquide, V le volume de l'unité de masse de ce liquide ; le produit Mv donnera pour tous les liquides un volume équimoléculaire. Considérons maintenant la racine cubique du volume moléculaire d'un gaz donné, une ligne

sur laquelle sont rangés des nombres égaux de molécules : c'est ce qu'on appelle la surface moléculaire d'un gaz. Ce qui vient d'être dit pour un gaz est encore vrai pour un gaz liquéfié, à condition que les molécules restent simples, par conséquent pour un liquide pur : la *surface moléculaire* d'un liquide pur sera donc une expression de la forme :

$$(Mv)\,\frac{2}{3}\,.$$

Cette conception a été introduite dans la science par M. Eotvos en 1886. Dans la relation linéaire qui lie l'énergie superficielle et la température et qui est de la forme :

$$As = \lambda(t - \theta)$$

où λ est une constante, t la température comptée à partir du point critique et θ une quantité déterminée graphiquement. On peut remplacer s par sa valeur :

$$s = (Mv)\,\frac{2}{3}$$

et l'on obtient l'équation définitive :

$$A(Mv)\,\frac{2}{3} = \lambda(t - \theta)$$

expression en tous points analogue à celle des gaz parfaits :

$$PV = RT.$$

Ramsay et Schield ont montré expérimentalement que la quantité λ est une constante, de même que R en est une pour les gaz ; mais il faut pour cela que les molécules restent intactes et ne subissent ni association ni dissociation. Voici quelques résultats obtenus par MM. Ramsay et Schields :

Ether ordinaire

Point critique 194°5

$$A(Mv)\frac{2}{3} = 21716\,(t - 8.5)$$

T	t	$A(Mv)\frac{2}{3}$ calculé	$A(Mv)\frac{2}{3}$ trouvé
20	174.5	360.5 ergs.	363.7 erg.
40	154.5	317.1	317.5
60	134.5	273.0	272.8
80	114.5	230.2	229.5
100	94.5	286.8	186.9
120	74.5	123.3	143.6
150	44.5	178.2	78.7
170	24.5	34.8	39.0
180	14.5	13.0	19.9
190	4.5	8.7	5.5

Acétate d'éthyle

Point critique 251

$$A(Mv)\frac{2}{3} = 2.2256\,(t - 6.7)$$

T	t	$A(Mv)\frac{2}{3}$ calculé	$A(Mv)\frac{2}{3}$ trouvé
20	231	499.2 ergs.	500.7 ergs.
80	171	365.6	361.2
100	151	321.2	321.7
120	131	276.6	277.1
140	111	232.6	231.9
160	91	187.6	181.1
180	71	143.1	143.0

Les mêmes auteurs ont déterminé pour λ les valeurs suivantes :

Ether ordinaire. . . .	2.1716
Formiate de méthyle . .	2.0419
Acétate d'éthyle. . . .	2.2256
Chlorure de carbone . .	2.1052
Benzène	2.1043
Chlorobenzène	2.0770

soit, en moyenne :

$$\lambda = 2.121.$$

Cette constante peut rendre les mêmes services que la constante R des gaz. Tirons la valeur de R de l'équation :

$$PV = RT.$$

Si on trouve pour R une valeur convenable, c'est qu'on a bien choisi la valeur de M qui lui correspond ; de même, tirons de l'équation :

$$A(Mv)\frac{2}{3} = \lambda(t - \theta)$$

la valeur de λ. Si on trouve le nombre 2.121 c'est qu'on a convenablement choisi la valeur de M, sinon, elle doit être modifiée.

Il est bon de remarquer qu'il n'est pas indispensable de retrouver exactement la valeur de λ, car comme dans toutes les méthodes de détermination de masses moléculaires, grâce à l'analyse, on n'a ici à hésiter qu'entre une série de multiples entiers ou fractionnaires de la véritable masse moléculaire. On choisira donc pour M celui de ces nombres qui donnera pour λ une valeur plus voisine de 2.121.

Il est facile, d'autre part, de simplifier et de se passer de la connaissance de la quantité θ. Il suffit, en effet, de déterminer la valeur de l'énergie superficielle pour deux températures t_1 et t_2 et d'éliminer θ entre les deux équations ainsi obtenues. On en tire la valeur de λ :

$$\lambda = \frac{A(Mv)\frac{2}{3} - A'(Mv)'\frac{2}{3}}{t_1 - t_2}.$$

Le mode opératoire suivi par RAMSAY et SHIELDS pour déterminer la masse moléculaire d'un liquide, consiste à observer l'ascension du liquide dans des tubes capillaires de o mm. 02 environ de diamètre.

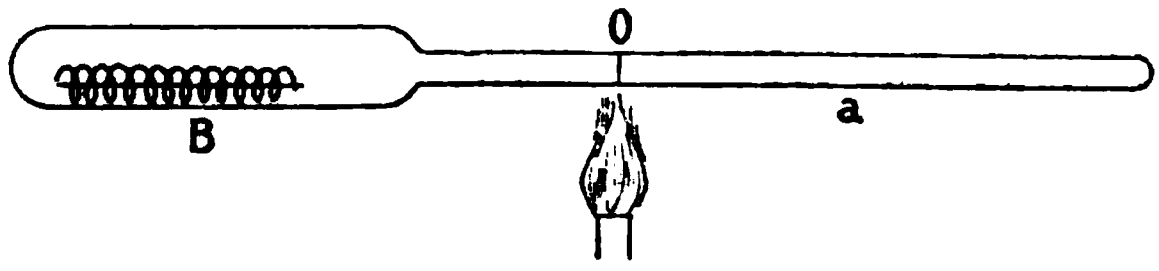


Fig. 25.

On prépare de tels tubes en étirant un bout de tube de verre au chalumeau, et on vérifie, en les trempant dans l'éther, qu'ils ont sensible-

ment le même diamètre. Il faut que l'éther monte de 3 à 4 centimètres par capillarité pour que le tube soit convenable. On les scelle à un bout tant qu'ils sont pleins d'éther ; d'autre part, on prépare un tube

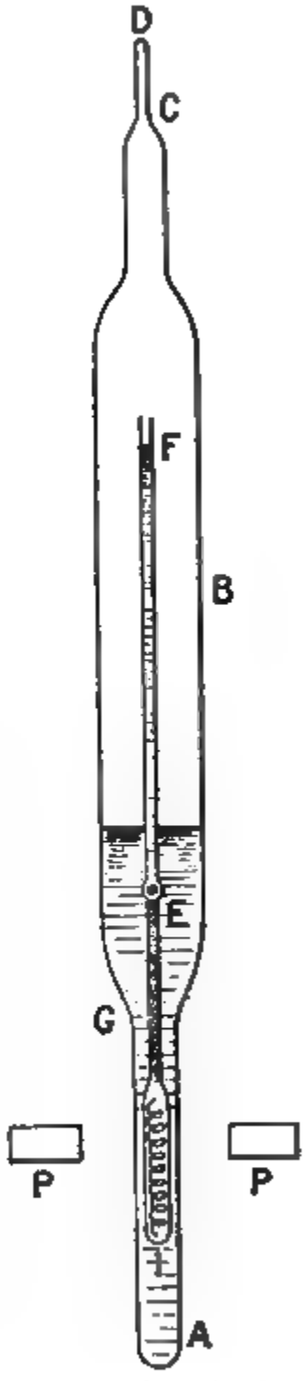


Fig. 26.

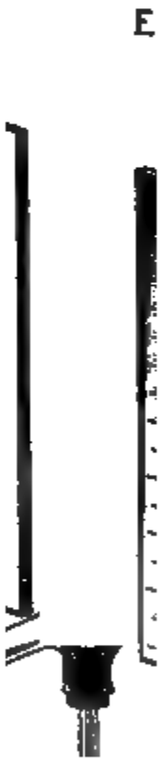


Fig. 27.

ayant la forme de celui figuré ci-contre (fig. 8), le diamètre de la partie étroite étant de 3 millimètres environ et la partie plus large contenant une spirale de fil de fer qu'on y a introduite avant de fermer à la lampe. On soude alors le tube capillaire à la petite tige, sans laisser

perdre d'éther, et en approchant ensuite une flamme du tube capillaire, l'éther perce un petit trou près de la tige, en O sur la figure. On introduit ce petit appareil dans un tube analogue à celui que représente la figure 26, étiré à l'une de ses extrémités D, laissée ouverte, et terminé à l'autre bout par un tube C plus étroit et fermé, qui contient le liquide que l'on veut étudier. On fait le vide dans ce tube, on chauffe le liquide et on ferme en D.

L'ensemble est alors placé dans un tube E (fig. 27), dans lequel circule une vapeur qui a pour but d'entretenir une température constante. C'est alors que commence l'expérience.

On chauffe le liquide en A, et lorsque la température est devenue stationnaire, on fait monter le tube capillaire de façon qu'il émerge du liquide et que le liquide s'y tienne moins élevé que le sommet de la tige.

On se sert pour cela d'un aimant qui agit sur la spirale de fil de fer. C'est alors qu'on lit, au cathétomètre, la différence des niveaux du liquide dans le tube capillaire, et dans le tube plus large qui l'entoure. Par un choix convenable du liquide, que l'on fait bouillir en A, on opère à telle température que l'on désire. Si l'on désigne par r le rayon du tube capillaire ; par π la hauteur de la colonne de liquide soulevé ; par ρ la masse spécifique du liquide à la température de l'expérience ; et enfin par g l'intensité de la pesanteur ; on peut écrire que le poids de la colonne soulevée est :

(1) $$\pi r^2 h \rho g.$$

Si A représente la tension superficielle, on peut écrire que la valeur de la force capillaire est :

(2) $$A(2\pi^2).$$

En égalisant (1) et (2), on en tire :

$$A = \frac{1}{2} 2ghp.$$

En utilisant cette relation avec un liquide dont on connaît la constante A, on peut en déduire r :

$$r = \frac{A}{\frac{1}{2} g . h . \rho .}$$

Connaissant r on peut se servir du tube pour étudier n'importe quel liquide.

CHAPITRE VIII

COMPLEXITÉ MOLÉCULAIRE

On donne le nom de poids moléculaires vrais, aux poids moléculaires déterminés par les méthodes exposées dans ce volume ; et il est bien évident, que pour une même substance, toutes les molécules ont la même masse moléculaire qui, pour un corps donné, est une quantité très nettement définie.

Néanmoins cette loi souffre des exceptions assez nombreuses ; et l'on rencontre des molécules soit gazeuses, soit dissoutes, soit solides, dont la masse n'est pas la même suivant les circonstances de leur détermination ; et il arrive, dans quelques cas, que le poids moléculaire n'indique qu'une masse moyenne entre la masse de différentes sortes de molécules. C'est ainsi que le poids moléculaire du peroxyde d'azote, déduit de sa densité de vapeur à la pression atmosphérique à 4°, est de 74.8 ; tandis qu'à la même pression, mais à 98°, il est de 52. L'expérience a montré que ces poids moléculaires correspondent à un état moyen ; et le calcul montre, en effet, que la masse moléculaire correspondante à la formule la plus simple du peroxyde d'azote est de 46, et qu'il est de 92 pour le multiple qui suit immédiatement. Ceci permet donc de conclure avec une quasi-certitude que, dans les conditions de la détermination, on se trouve en présence d'un nombre plus ou moins grand de molécules simples ou de molécules doubles. Nous avons là un exemple d'une substance susceptible d'existence sous deux états moléculaires différents, dans des conditions physiques différentes. L'expérience montre qu'une élévation de température, ou une diminution de pression, favorise l'existence des molécules simples, tandis qu'à basse température ou sous forte pression, le nombre des molécules doubles croît.

Cette formation de molécules doubles fut, au début de l'application de la loi d'Avogadro-Ampère, la cause d'interminables polémiques. Les anomalies que l'on rencontre sont de deux ordres. Ou bien on

trouve des vapeurs qui n'ont pas immédiatement la densité exigée par la formule chimique la plus simple ; ces corps ont une densité plus grande que celle qui conviendrait (c'est le cas de la vapeur d'acide acétique) ; ou bien la densité de vapeur conduit à des formules atomiques plus petites que la plus petite des formules qu'on puisse établir.

La formation de molécules complexes, généralement doubles, est fréquente dans le cas de vapeurs prises près du point d'ébullition du liquide qui les émet. La vapeur des acides gras a, par exemple, au voisinage du point d'ébullition, une densité beaucoup plus considérable que celle qui correspond à une température plus élevée.

Voici, à titre d'exemples, les densités de la vapeur de l'acide acétique à différentes températures :

Températures	Densités
124°	3.194
140°	2.898
190°	2.278
240°	2.090
250°	2.080
300°	2.080
340°	

Densité théorique calculée pour CH^3CO^2H : 2.037

On ne savait pas trop, au début, à quoi attribuer cette variation de la densité ; on est, aujourd'hui, d'accord pour dire que lorsqu'un corps passe à l'état de vapeur, il n'est pas nécesaire qu'il prenne immédiatement la forme simple correspondant à sa formule chimique définitive ; il peut se former des *complexes moléculaires*. Par exemple, pour la vapeur d'acide acétique, on dit que, lorsqu'elle naît, elle est formée de molécules simples et de molécules doubles. Les premières ont pour densité 2.073, et les secondes 4.146 ; donc, suivant leurs proportions respectives, on a telle ou telle densité finale. La meilleure preuve de cette hypothèse réside dans la solidité, hors de doute, de la théorie d'Avogadro qui, étant générale, souffrirait, ici, une exception injustifiable. On peut, du reste, calculer expérimentalement le nombre de molécules doubles et simples existantes dans le mélange. Le cas de la vapeur de l'acide acétique appartient à la première catégorie.

Un exemple suggestif des corps appartenant à la seconde catégorie, nous est donné par la vapeur du chlorure d'ammonium.

L'anomalie que présente cette vapeur a longtemps passionné l'opinion, qui a voulu y voir, la pierre d'achoppement de la doctrine atomique. La formule moléculaire du chlorure d'ammonium est NH^4Cl ; elle est au maximum de simplicité ; elle correspond au poids moléculaire 33.5.

Si on applique la formule connue $M = 2D$, on trouve pour D la densité 26.75. On pourra affirmer que la formule réelle est bien celle adoptée si le nombre trouvé expérimentalement correspond à celui-ci. Or, quand on cherche à prendre la densité de vapeur du chlorure d'ammonium, on trouve $D = 14$, nombre qui indique, évidemment, une formule moitié. Or, dans le cas du chlorure ammonique, la formule donnée plus haut n'est pas divisible. En cherchant les causes de cette anomalie, on a constaté qu'à la température où s'effectue l'expérience, il y a dissociation complète du chlorure ammonique en ses éléments : ammoniaque et acide chlorhydrique :

$$NH^4Cl \rightleftarrows NH^3 + HCl.$$

En réalité, il s'établit un équilibre, dont la limite dans le sens de la flèche inférieure est extrêmement basse. Du fait de cette dissociation, le volume de la vapeur, conformément à la loi d'Avogadro, a doublé ; mais le poids total étant resté le même, la densité doit être — et précisément en vertu de cette doctrine atomique qu'on croyait infirmer — moitié plus faible que celle indiquée par la théorie. Si l'on ne trouve pas exactement une densité moitié, c'est qu'il n'y a pas absolument dissociation totale. On a donné une démonstration expérimentale de cette dissociation, à l'aide d'un dispositif très simple, dû à Pébal. On prend un tube AA′ fermé par deux bouchons, chacun d'eux traversé par deux tubes disposés comme l'indique la figure 28. Par les tubes a et a' arrive un courant d'hydrogène pur, fourni par un même appareil ; cette dernière condition étant indispensable pour avoir une pression identique du gaz, en a et a' ; les tubes b et b' sont destinés au dégagement. On a soin, au préalable, d'introduire en B un tampon de fibres d'amiante, et de mettre en C un morceau de chlorure d'ammonium. L'appareil étant ainsi disposé, on commence par le purger de l'air qu'il renferme par un courant d'hydrogène ; puis on chauffe le chlorure ammonique ; il se sublime, et se met bientôt en vapeur.

Cette vapeur, si la théorie est exacte, doit être composée d'acide chlorhydrique et d'ammoniaque. Or, on sait que les gaz ont un pouvoir diffusif qui varie de l'un à l'autre, et qui est d'autant plus grand

qu'ils sont plus légers ; le tampon d'amiante se laissera donc traverser inégalement vite, par les deux gaz ; et, si l'hypothèse est vraie, nous aurons, à droite un excès d'ammoniac, et à gauche un excès d'acide chlorhydrique.

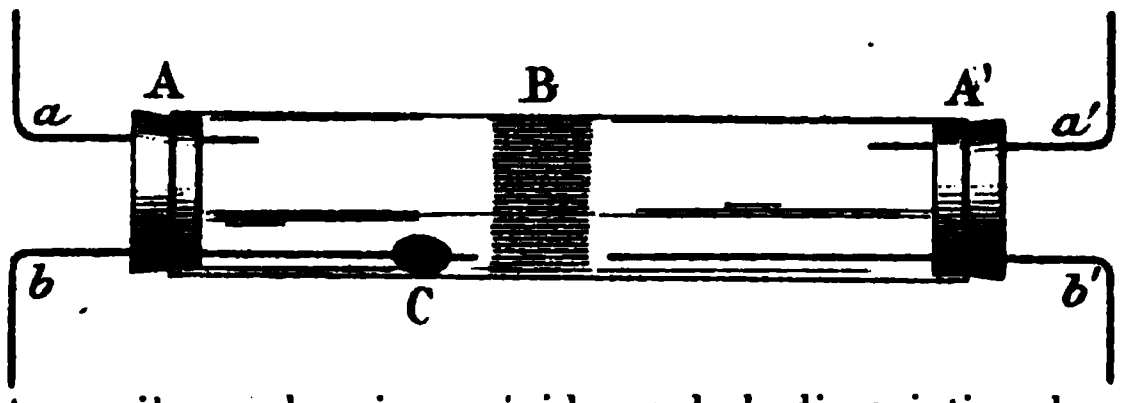


Fig. 28. — Appareil pour la mise en évidence de la dissociation du chlorhydrate d'ammoniaque.

L'expérience confirme cette déduction *a priori*, et montre, à n'en pouvoir douter, que la vapeur de chlorure d'ammonium est dissociable. On peut remplacer, dans cette expérience, le tampon de fibres d'amiante par un tampon de fibres de chlorure d'ammonium.

La mesure du coefficient de dissociation, dans ce cas, est intéressante ; nous allons le déterminer.

Soit d la densité expérimentale, et D la densité théorique déduite de la loi d'Avogadro pour NH^4Cl ; et raisonnons au début sur une molécule ; le poids de cette molécule gazeuse est évidemment :

$$(1) \qquad 22.4\, a\mathrm{D}\, \frac{\mathrm{H}}{760}\, \frac{273}{\mathrm{T}}.$$

Soit x le coefficient de dissociation ; on a donc $2x$ molécules nouvelles, et $1 - x$ molécules non dissociées ; d'où un nombre total de molécules représenté par $1 - x + 2x = 1 + x$. Dans ce cas, le poids de la molécule dissociée est diminué de :

$$(2) \qquad 22.4\, (1 + x)\, a.\, d.\, \frac{\mathrm{H}}{760}\, \frac{273}{\mathrm{T}}.$$

Comme le poids total n'a pu changer, on peut identifier les deux équations (1) et (2) ; on en tire :

$$\mathrm{D} = (1 + x)\, d.$$

d'où la valeur de x.

Parmi les corps donnant lieu à des phénomènes du même ordre, l'un des plus intéressants est le chlorure mercureux. La réalité de la formule de ce sel est encore sujette à contestations, voici pourquoi ;

prenons du calomel et réduisons-le en vapeur, Si maintenant on plonge dans cette vapeur une lame d'or, on reconnaît facilement qu'elle se recouvre d'une couche de mercure, et qu'il s'y dépose un peu de chlorure mercurique. Cela provient de ce que le chlorure mercureux chauffé se dissocie :

$$2HgCl \rightleftarrows Hg + HgCl^2.$$

Or, il n'est pas possible de mettre cette dissociation en évidence par les densités de vapeur. Supposons, en effet, deux enceintes identiques et identiquement situées, et dans chacune du chlorure mercureux en vapeur. Admettons que dans une de ces enceintes le sel ne soit pas dissocié, et qu'il soit, au contraire, dissocié dans l'autre. La densité de vapeur prise dans la première enceinte se rapporte au système $2HgCl$ de poids P, et celle prise dans la seconde enceinte au système $Hg + HgCl^2$ de poids P aussi. Or, il est bien évident que deux vapeurs, occupant le même volume et ayant, sous ce même volume, les mêmes poids, ont les mêmes densités.

Il est donc impossible de se rendre compte de l'état de dissociation du système, par ce seul moyen.

L'analogie que l'on a mise en évidence, entre les corps gazeux et les corps dissous, analogie qui a été étudiée dans les chapitres qui précèdent, nous permet de comparer entre elles les molécules prises, soit à l'état gazeux, soit à l'état solide. D'une façon générale, l'expérience a montré que le poids moléculaire est le même dans le cas des corps dissous et des corps gazeux. Cette loi ne souffre qu'un petit nombre d'exceptions, et l'on peut dire que les substances qui tendent à donner des molécules complexes, à l'état de vapeur, ont la même tendance quand on les considère à l'état dissous.

Cet état dépend beaucoup de la nature du solvant, de la température et de la concentration de la solution. Cette influence du solvant est très importante à connaître, dans le cas de la cryoscopie ou de l'ébullioscopie. En règle générale, le poids moléculaire que l'on cherche est le plus faible et il est, par suite, avantageux de choisir les solvants de telle sorte qu'ils aient la plus faible tendance possible à donner des molécules complexes.

Parmi les solvants ordinaires, l'eau et l'alcool se présentent au premier rang. L'eau conviendrait donc bien aux déterminations cryoscopiques, et l'alcool à l'ébullioscopie.

L'acétone et l'éther viennent ensuite, et conviennent bien aux déterminations par ébullioscopie ; l'acide acétique est très souvent utilisé

en cryoscopie. Dans le benzène et dans le chloroforme, les molécules simples ont une grande tendance à s'associer, et ces solvants ne devraient être utilisés qu'avec circonspection.

Parmi les corps susceptibles de donner naissance à des molécules complexes, nous trouvons tous les composés organiques qui renferment un groupement (OH) et un groupement cyanogène (CN). C'est ainsi que les alcools et les acides tendent à donner des molécules complexes. On trouve ainsi en prenant le point cryoscopique du phénol, de l'alcool éthylique, de l'acide acétique et de l'acide benzoïque dans le benzène, les résultats suivants :

Alcool éthylique $C^2H^5OH = 46$.

Concentration	Poids moléculaire
0.494	50
1.088	61
2.290	82
3.483	100
8.843	159
14.630	208

Phénol $C^6H^5OH = 94$

0.337	144
1.199	153
2.481	161
3.970	168
7.980	188
17.290	223

Acide acétique $CH^3COOH = 60$

0.465	110
1.195	115
2.321	117
4.470	122
8.159	129

Acide benzoïque $C^6H^5COOH = 122$

0.567	223
1.444	228
2.603	232
4.725	236

On peut remarquer dans le tableau précédent que, sauf dans le cas de l'alcool éthylique, le poids moléculaire ne s'élève pas beaucoup au delà de deux fois la valeur minima.

D'autres corps, au contraire, ne subissent aucune modification de poids moléculaire dans de larges limites de concentration ; tels sont, par exemple, le phénétol, ainsi que le met bien en évidence le tableau suivant, dans lequel on a réuni quelques poids moléculaires déduits cryoscopiquement de solutions de ce corps dans le benzène, à différents degrés de concentration :

Phénétol $C^6H^5(OC^2H^5) = 122$

Concentration	Poids moléculaire
0.652	120
2.589	119
7.255	121
10.550	122
16.550	125
23.300	128

Nous avons vu ailleurs que les sels, les acides et les bases fortes subissent, en solution aqueuse, une dissociation partielle en leurs composants ou ions ; et nous avons vu que ce fait influe sur la grandeur du poids moléculaire déterminé par la méthode cryoscopique ou ébullioscopique ; dans ce cas le poids moléculaire est trop faible.

Nous avons vu, aussi, la cause de cette dissociation, et nous y insisterons un peu plus loin. Elle n'appartient pas seulement aux solutions aqueuses, mais se rencontre aussi quand on prend l'alcool ou l'acétone comme solvants.

En règle générale, un liquide a un pouvoir dissociant d'autant plus grand qu'il est plus diélectrique.

Nous avons vu précédemment qu'une substance mise en présence de deux solvants non miscibles, se partage entre eux de telle façon qu'il existe un rapport constant entre la concentration de la substance dans les deux solvants ; et nous avons vu que ce rapport dépend du coefficient de solubilité de la substance dans chacun des solvants. Ce rapport constant ne peut être obtenu, toutefois, que si la substance considérée a le même poids moléculaire dans les deux solvants. C'est ainsi que, si l'on agite ensemble de l'eau et du benzène en présence d'un peu d'acide acétique, le rapport de partage de l'acide entre les deux solvants, n'est pas indépendant de la quantité présente comme il

devrait l'être, si les poids moléculaires étaient les mêmes dans les deux solvants.

L'expérience montre que cela tient à ce que l'acide acétique se dissout dans le benzène sous forme de doubles molécules, et qu'il se dissout, au contraire, sous forme de molécules simples dans l'eau. La règle de partage est alors la suivante : soit A*d* et A*b* deux solvants, et C_A et C_B les solubilités respectives de la substance M dans ces deux solvants.

Si la substance dissoute dans le solvant A, a un poids moléculaire multiple *n* du poids moléculaire dans le solvant B, le rapport de solubilité est :

$$\frac{n\sqrt{C_A}}{C_B} = \frac{C_A}{C_B^n} = \text{constante}$$

Cette loi est générale, et on peut considérer comme en étant un cas particulier, le cas où le rapport constant est égal au rapport simple des solubilités.

Nous avons déjà dit qu'il existe une grande analogie entre le rapport de distribution d'une substance solide dans deux dissolvants liquides, et la solubilité d'un gaz dans un liquide, conformément à la loi d'Henry. Cela suffit pour nous permettre d'en déduire que, si l'état moléculaire n'est pas le même chez la substance à l'état gazeux et à l'état dissous, la loi d'Henry cesse d'être rigoureusement exacte. C'est ce que l'on remarque, du reste, dans le cas de l'anhydride carbonique, dont le coefficient de solubilité n'est pas proportionnel à la pression. On en déduit que dans l'anhydride carbonique gazeux, considéré sous une forte pression, il existe des molécules doubles C^2O^4 ; c'est, ici encore, une nouvelle preuve de l'inséparabilité des différents états de la matière.

Les faits que nous venons de voir, en ce qui touche aux corps dissous, se retrouvent également dans l'état gazeux lui-même ; et nous allons le mettre en évidence par quelques exemples. Ceux-ci prennent un caractère particulièrement simple, en s'adressant aux hallogènes.

L'iode possède, aux températures moyennes, jusque vers 600°, une densité de vapeur correspondant à la formule I^2, c'est-à-dire correspondant à une molécule formée de deux atomes. On peut se demander cependant si les corps simples, auxquels on est conduit à attribuer, comme à l'iode, une molécule formée de deux atomes, ne peuvent pas, dans certaines circonstances, se simplifier encore davantage et prendre une forme monoatomique ; et si, dans le cas de l'iode considéré,

la molécule I^2, ne peut pas se scinder en deux molécules, chacune formée d'un seul atome. Ce serait, alors, une dissociation analogue aux dissociations que nous avons déjà vues, et qu'on pourrait représenter par le schéma :

$$I^2 \rightleftarrows I + I.$$

Nous avons vu que la dissociation d'un composé croît généralement quand on élève sa température ; il nous faut donc rechercher si, en élevant la température de la vapeur de l'iode, dans les régions les plus élevées que nous savons atteindre, il y aura dissociation ; et, pour mettre celle-ci en évidence, nous n'aurons qu'à appliquer la loi d'Avogadro-Ampère.

Supposons que la dissociation suive la marche indiquée, et qu'une molécule en donne deux autres. Prenons un volume d'iode à la température ordinaire de volatilisation, et portons-le à une température telle, que le phénomène de dissociation devienne une véritable décomposition complète, s'effectuant suivant l'égalité :

$$I^2 = I + I$$

qui diffère de l'équation d'équilibre donnée plus haut par son caractère de réaction fixée, c'est-à-dire totale.

Il est bien évident, qu'en appliquant la loi d'Avogadro au volume de la nouvelle masse gazeuse, celui-ci ayant doublé, le nombre de molécules aura lui-même doublé ; mais comme le poids total ne bouge pas (la dissociation étant une action physique) la densité se trouvera diminuée. Or, la densité dans ce cas, est une densité de vapeur ; il est possible de la déterminer expérimentalement ; nous avons donc là un moyen commode pour la recherche de la dissociation d'un gaz.

L'expérience a montré qu'en déterminant la densité de l'iode à des températures croissantes, on peut conclure, avec certitude, de ce qui se passe dans l'intimité propre de la molécule de ce corps. Les substances qui ne sont pas dissociées, et par rapport auxquelles il est possible de prendre la densité de l'iode, sont, entre autres, l'azote, l'oxygène, et la vapeur de mercure. Nous avons établi ailleurs l'invariance de la densité gazeuse de ces corps.

La découverte de la variation de la densité de l'iode, est due à Victor Meyer et à Crafts et Mayer, qui sont arrivés aux mêmes résultats en opérant indépendamment les uns des autres. Ce sont surtout les résultats de Crafts et Meyer qui sont à signaler.

C'est grâce à eux qu'on a vu s'introduire en chimie la notion de molécules dissociables.

Ils ont employé à cet effet, un appareil comparable en ses grandes lignes à l'appareil de MEYER, avec cette seule différence que le tube abducteur, au lieu de communiquer avec une cuve à eau, est en communication avec un tube mesureur, qui communique avec un aspirateur à mercure comme l'indique la figure (fig. 29) ; il faut, avant de commencer une expérience, obtenir une température constante. On le vérifie aisément, grâce à une manœuvre identique à celle suivie avec l'appareil de V. MEYER, proprement dit, et sur laquelle il est inutile d'insister.

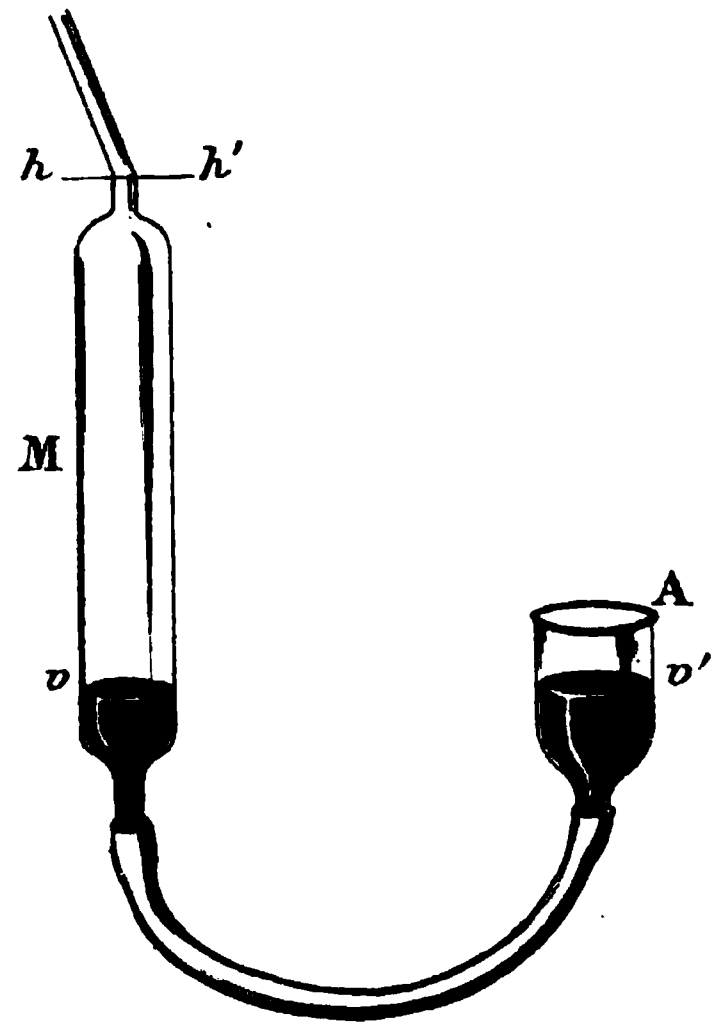


Fig. 29.

Lorsqu'on a atteint ce résultat, on laisse tomber de l'iode pur dans l'appareil; il se volatilise, et on manœuvre le réservoir à mercure de telle manière que, pendant toute la durée de la volatilisation, les deux niveaux restent rigoureusement sous un même plan.

On a remarqué que, dans ces conditions, l'iode se volatilise avec plus de régularité que dans l'appareil primitif de MEYER, où, pour naître, la vapeur doit vaincre une légère contre-pression.

CRAFTS et MEYER ont opéré à des températures très élevées : et ils ont trouvé que la densité de l'iode comprise entre 8,89 et 8,58, vers 300°, s'abaisse graduellement, à mesure que la température croît, et se rapproche de 4,5 valeur qu'elle atteint vers 1.500°, suivant MEYER.

Il est bien évident que si on applique la LOI D'AVOGADRO-AMPÈRE, on doit admettre dans ces conditions que la molécule primitive I^2 s'est rompue, et tend, de plus en plus vers l'état de molécule atomique I. Si l'on calcule les densités théoriques pour I et I^2, on trouve en effet successivement :

$$I^2 = 8,78$$
$$I = 4,39.$$

Il est évident que si, expérimentalement, on trouvait constamment 8,78 comme densité, on en devrait conclure qu'il n'existe, dans la vapeur d'iode, que des molécules I^2 ; mais ce chiffre baissant,

cela revient à dire que les molécules I^2 sont partiellement dissociées, et d'autant plus que la densité se rapprochera davantage du nombre 4,39.

Mais elle ne pourra jamais dépasser cette valeur, ce qui serait en désaccord complet avec la théorie atomique. Crafts et Meyer ont, du reste, démontré expérimentalement que le nombre 4;39 est une limite extrême.

Les faits expérimentaux obtenus pour l'iode ont été étendus au chlore et au brome La dissociation est seulement plus faible. La molécule de brome résiste mieux aux élévations de température que celle de l'iode, et celle du chlore mieux que celle du brome. Les expériences sur le brome et le chlore sont dues à Victor Meyer, et ont été effectuées à l'aide d'un appareil particulier, et sur lequel il serait sans intérêt d'insister ici. Le principe seul mérite de retenir notre attention.

Supposons qu'on ait un tube assez étroit (de 15 mm. de diamètre environ) terminé par des extrémités capillaires ; ce tube est généralement un tube de porcelaine ; et qu'on puisse le chauffer à une température constante. Supposons que ce tube soit rempli, au préalable, d'un gaz A et que la température T étant maintenue, on introduise par la gauche, un certain volume V d'un gaz B, mesuré à la température t et à la pression H. On en introduit de quoi remplir le 1/3 du tube. Le gaz B arrive dans A comme un piston, et il pousse le gaz A hors du tube ; il prend instantanément, par suite de sa faible masse, la température T, et déplace un volume du gaz A égal au sien, dans les nouvelles conditions auxquelles il se trouve. On recueille le gaz déplacé qui sort à droite ; on le ramène à la température t et à la pression H, et on trouve un volume V'. On peut donc dire que la rentrée du volume V du gaz B a provoqué la sortie d'un volume V' du gaz A, les deux volumes étant considérés sous les mêmes conditions.

Ces données permettent de trouver la densité d'un gaz, par rapport à un autre gaz, et de voir si l'un des deux se dissocie. Supposons que l'un des gaz soit stable, et que l'autre soit, au contraire, susceptible de se dissocier par la chaleur. On aura dès lors $V' > V$, bien que mesurés dans les mêmes conditions. Si les deux gaz ne se dissocient pas, on devrait avoir $V = V'$. Victor Meyer a étudié toute une série de gaz d'après cette méthode, et a établi les conclusions suivantes :

Les gaz les plus stables de la chimie sont, parmi les gaz composés, l'acide chlorhydrique, l'anhydride carbonique, l'anhydride sulfureux, qui résistent à une température de 1700°. Les autres gaz sont moins stables ; l'oxyde de carbone se dissocie notablement, avec formation

d'anhydride carbonique et dépôt de charbon ; l'oxyde azoteux est presque entièrement décomposé dès 900°. L'oxyde azotique n'est pas décomposé à 900° mais l'est presque totalement à 1700°. On peut donc dire, en laissant de côté les trois gaz stables que nous venons de signaler, qu'à haute température tous les gaz sont décomposables en leurs éléments, et jusqu'aux gaz dits simples eux-mêmes.

CHAPITRE IX

PHÉNOMÈNES DE DISSOLUTION, DE FUSION ET DE SOLIDIFICATION DES CORPS SIMPLES ET DES MÉLANGES. LOIS GÉNÉRALES DE LA DISSOLUTION.

I. Dissolution des gaz dans les gaz. — On donne le nom de dissolutions à des mélanges homogènes dans lesquels on ne saurait distinguer aucune solution de continuité, c'est-à-dire aucun des composants, par un moyen mécanique. Règle générale : la faculté de produire ces mélanges est illimitée pour les gaz; mais elle est limitée, au contraire, pour les liquides et pour les substances solides amenées à l'état de fusion. Ce cas est très simple.

Comme nous venons de le dire, les gaz jouissent de la faculté de se mélanger en toutes proportions et sans voir de modifications intervenir dans leurs propriétés générales, et sans subir d'autres transformations que celles qui résultent de leur faculté d'expansion, c'est-à-dire ici de dilution. Il y a exception, toutefois, pour le cas où les gaz se trouvent soumis à une forte pression, et amenés à un état voisin de la liquéfaction.

La loi de dissolution est bien connue; c'est la loi de Dalton : *la pression exercée par un mélange de gaz est égale à la somme des pressions partielles exercées par les gaz composants*. Pour obtenir cette pression totale, il suffit de faire la somme des pressions partielles exercées par chaque gaz; en supposant qu'il occupe seul le volume total.

La loi est donc :

$$PV = pv + p'v' + p''v'' + \dots$$

soit, pour les mélanges homogènes :

$$PV = V(p' + p' + p'' + .,.)$$

Nous avons expliqué ailleurs pourquoi les gaz se mélangent, en étudiant la théorie cinétique des gaz.

II. Dissolution des corps solides dans les liquides. — Les corps solides se comportent vis à-vis des corps liquides de deux façons tout à fait différentes ; ou bien ils s'y dissolvent comme le fait le sucre dans l'eau ; ou bien ils y restent intacts, tel que le fait un morceau de plomb au contact de l'eau, et ceci aussi longtemps que l'on prolonge le contact des deux corps.

Dans le premier cas, on dit que le sucre est un corps *soluble*, et le liquide dans lequel il se dissout prend le nom de *solvant*. Dans le second cas, on dit le corps insoluble dans le solvant considéré.

Quand un corps est soluble dans un solvant donné, un même volume de solvant dissout toujours à une même température, une quantité rigoureusement la même du corps considéré. A partir de ce moment la température demeurant constante, la solution ne peut plus dissoudre du corps considéré. On dit qu'elle en est *saturée*.

Si l'on représente par p le poids maximum de substance dissoute, et par π le poids du dissolvant, le rapport $\frac{p}{\pi}$ est ce qu'on peut appeler le coefficient de solubilité du corps p. Gay-Lussac exprimait cette valeur en la multipliant par 100; d'après lui, le coefficient de solubilité est donc :

$$C = \frac{p}{\pi} \times 100.$$

Cette expression peut être mise sous la forme suivante :

$$C = \frac{p}{P - p} \; 100.$$

où P représente le poids de la solution saturée à la température considérée et p, le poids de la substance qui y est dissoute.

M. Etard a proposé une définition nouvelle ; il considère le coefficient de solubilité comme la quantité de corps solide contenu dans 100 grammes de la solution saturée.

$$C = \frac{p}{P} \cdot 100$$

Au lieu de considérer des volumes et des poids quelconques, on envisage parfois les poids moléculaires : soit m le poids moléculaire dissous, M celui du solvant, le coefficient de solubilité devient alors un coefficient de concentration moléculaire. On a :

$$C = \frac{P - p}{p} \cdot \frac{M}{m} \cdot 100.$$

ou bien en envisageant la façon de formuler de M. Etard, on peut dire que le coefficient de concentration moléculaire d'un corps dissous à saturation dans un solvant donné, est égal au nombre de molécules du corps solide contenu dans 100 molécules du solvant.

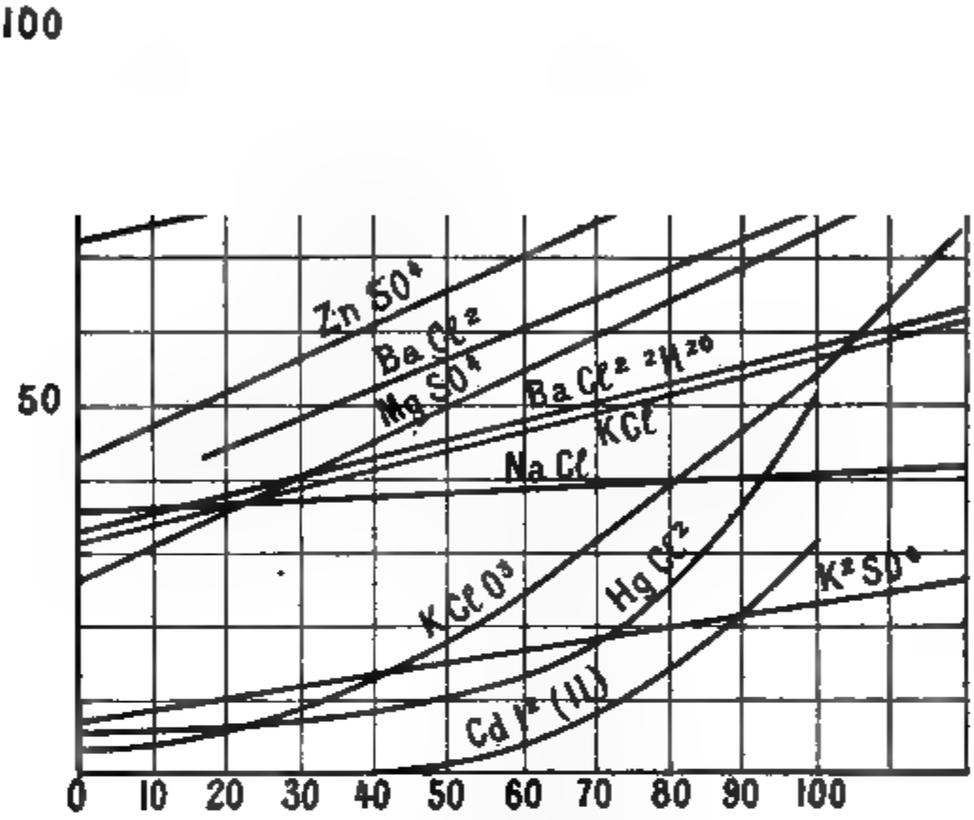


Fig. 30. — Courbes de Gay-Lussac.

On appelle courbe de solubilité, la représentation graphique de ce que devient le coefficient de solubilité pour un solvant donné, à différentes températures ; suivant que l'on adopte l'une ou l'autre façon de formuler cette grandeur, on est conduit à deux sortes de courbes différentes.

I. *Courbes de solubilité d'après* Gay-Lussac (fig. 30). — Ces courbes sont la représentation graphique de la formule :

$$C = \frac{p}{P - p} \cdot 100.$$

Pour les établir, on fait une série de déterminations à température croissante, par exemple; le coefficient de solubilité croît généralement; et l'on obtient en portant en abscisses les températures, et en ordonnées les coefficients de solubilité, une série de courbes telles que celles du graphique ci-contre ; il est à remarquer que ces courbes ne sont pas complètes, et que par leur mode d'établissement même, elles ne

peuvent l'être. Quand le coefficient de solubilité est trop grand, on peut représenter la solubilité par différentes branches de courbes revenant toujours à l'unité, grâce à une couvention consistant à prendre pour ordonnée le coefficient de solubilité diminué de 100, de 200, de 300, etc.

C'est ainsi que pour l'azotate de potasse, la courbe de solubilité peut être représentée par une série de courbes telles que AB, BC, CD. La courbe AB représente la solubilité de 0 à 100, la courbe BC de 100 à 200, et la courbe CD de 200 à 300.

Il est bien évident que les courbes de solubilité sont caractéristiques à la fois de la substance dissoute et du solvant. En général, ces courbes de solubilité, pour un solvant déterminé, sont caractéristiques du corps dissous. La composition chimique du corps qui entre en solution joue un très grand rôle ; c'est ainsi que le sel hydraté a une

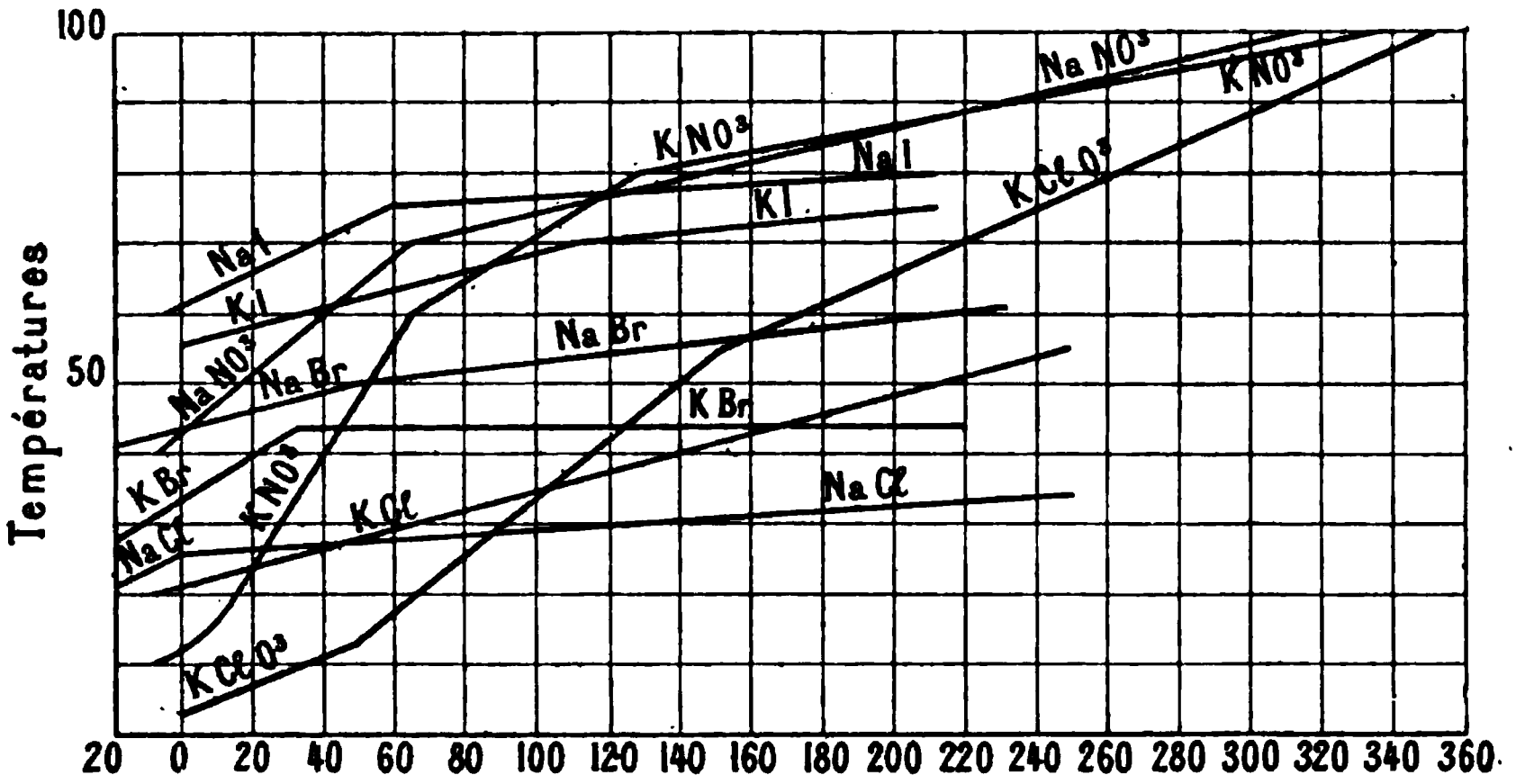


Fig. 31. — Courbes d'après M. Etard.

courbe de solubilité qui n'est pas la même que celle du sel anhydre, celle-ci étant généralement plus grande que la première. On conçoit immédiatement aussi, qu'il en sera de même si le corps qu'on considère contracte différentes combinaisons avec l'eau ; ainsi le sulfate de soude donne, avec l'eau, différents hydrates ; chacun de ceux-ci se comporte comme un corps pur différent, et jouit d'une solubilité différente.

L'étude de la solubilité du sulfate de soude dans l'eau a été faite par M. Löwel ; elle est extrêmement caractéristique. Le sulfate de soude peut exister en solutions sous trois formes distinctes : d'abord à

l'état anhydre, puis sous forme d'hydrate à sept molécules d'eau, et enfin d'hydrate à dix molécules d'eau.

M. Löwel a déterminé la solubilité de ces trois combinaisons. Il a constaté que ce corps a une solubilité qui paraît passer par des maxima. Le sel anhydre a une solubilité maxima vers 17-18°; le sel hydraté à sept molécules d'eau a son maximum situé vers 25°; et enfin il existe une troisième solubilité maxima à 33° qui correspond à celle du sel à dix molécules d'eau. Il est à remarquer que ce point maximum correspond à la température de fusion du sel, et à sa décomposition en sel anhydre et eau. Cette décomposition s'active avec l'élévation de température, et la proportion de sel présent va en diminuant. En réalité, la forme stable au-dessus de 33° est celle du sel anhydre.

II. *Courbes de solubilité d'après* Etard (fig. 31). — Ces courbes sont la représentation graphique de la relation que nous avons vue :

$$C = \frac{p}{P} \cdot 100.$$

On prend pour abscisses les températures, et pour ordonnées le coefficients de solubilité. Cette façon de faire permet, à l'encontre de ce que nous avons vu pour les courbes de Gay-Lussac, de porter sur le graphique la totalité d'une courbe de solubilité. Elle a, en outre, l'avantage de conduire vers une limite supérieure qui est le lieu des points de fusion des mélanges de sel et de solvant. Naturellement, vu le mode de conduite variable des sels et de leurs hydrates vis-à vis de la chaleur, on rencontre quelques faits anormaux dans les courbes figuratives de M. Etard. Nous donnons dans les tableaux ci-contre une série de courbes de solubilité suivant M. Etard (fig. 31). On y remarque qu'elles sont des droites présentant des angles ; ceux-ci correspondent à des états différents du sel en solution. Cette variation se voit avec facilité sur les sels de cobalt, par suite des modifications de coloration que présentent leurs solutions, quand on les soumet à l'action de la chaleur.

Pour le chlorure, entre 22 et 25°, la solution demeure d'un rose pur, et la courbe représentative de la solubilité est une droite correspondant à l'hydrate rose $CoCl^2,6H^2O$. De 25 à 30° le liquide est saturé, et passe par toutes les teintes, du rouge au violet de plus en plus bleu. On se trouve en présence d'un mélange de sel d'hydrate rose et de sel d'hydrate bleu, et on a une courbe de raccord. A 50° il n'existe plus que le sel de l'hydrate bleu, et l'on observe une droite correspondant très vraisemblablement au sel $CoCl^2, 2H^2O$. Nous avons également fait figurer sur

le diagramme la courbe obtenue avec l'iodure; elle est en tous points analogue.

2. Formules d'interpolation. — La représentation graphique de la solubilité, est extrêmement commode pour se rendre compte immédiatement de l'allure générale de la solubilité d'un sel, à toutes les températures ; dans quelques cas spéciaux, cependant, on se sert de formules établies en vue du calcul de la solubilité à une température déterminée. On trouve dans les ouvrages spéciaux les tables donnant les données nécessaires à ces calculs; les chiffres trouvés par ce moyen-là sont plus exacts que ceux que permettent de déterminer les courbes, mais ce calcul est beaucoup plus long que celui nécessité par les courbes.

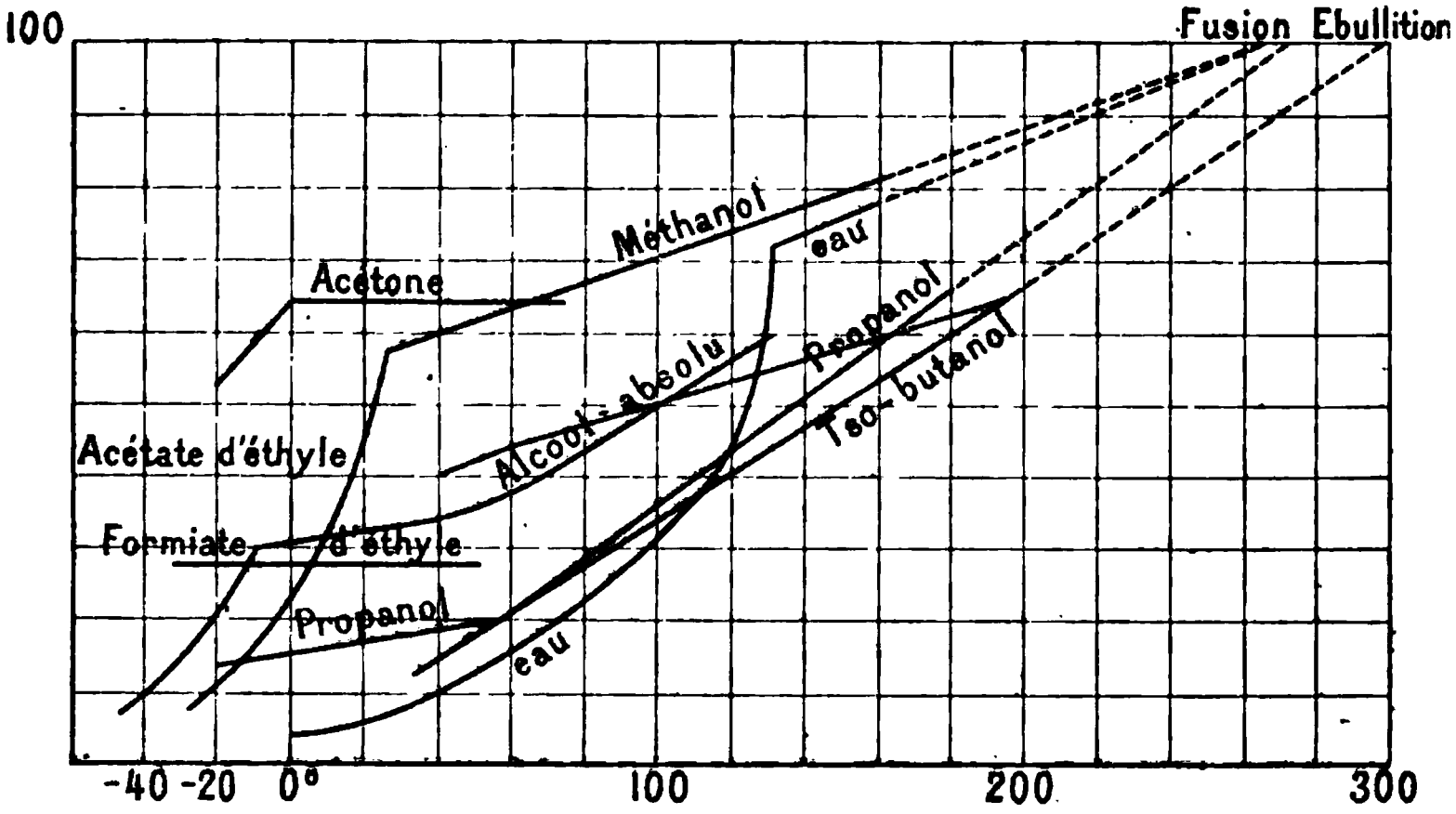


Fig. 32. — Solubilité du chlorure mercure.

3. Influence du solvant. — L'influence du solvant joue un très grand rôle, et la solubilité varie d'un solvant à l'autre pour un même corps. Telle substance soluble dans l'eau, par exemple, peut être insoluble dans l'alcool, et inversement. Les courbes données plus haut ont été construites en employant l'eau comme solvant.

M. Etard, dans ses études, a utilisé d'autres solvants, et en particulier des solvants lui permettant d'étudier la solubilité au-dessous du point de solidification des mélanges d'eau et de corps salins Nous donnons, d'après ses travaux, quelques courbes de solubilité, des chlorures mercurique et cuivrique (fig. 32 et 33), notamment dans différents solvants tels que les alcools, l'acétone et quelques éthers. Il a constaté

que dans le cas d'une solubilité constante, il se forme entre le solvant et le corps dissous une combinaison définie. On aurait ainsi :

$CuCl^2.5(CH^3 - CH^2.CH^2OH)$.
$CuCl^26(CH^3 - CHOH - CH^3)$.
$CuCl^28(CH^2 = CH - CH^2OH)$.
$CuCl^210(CH^3 - CO - CH^3)$.
$2HgCl^3.9(CH^3 - CO^2 - C^2H^5)$.
$2HgCl^2.17(C^2H^5 - CO^2H)$.

Ce fait est presque général et chaque fois qu'un corps se dissout régulièrement dans un solvant donné, on peut admettre qu'il se forme une combinaison additive entre le solvant et le corps soluble.

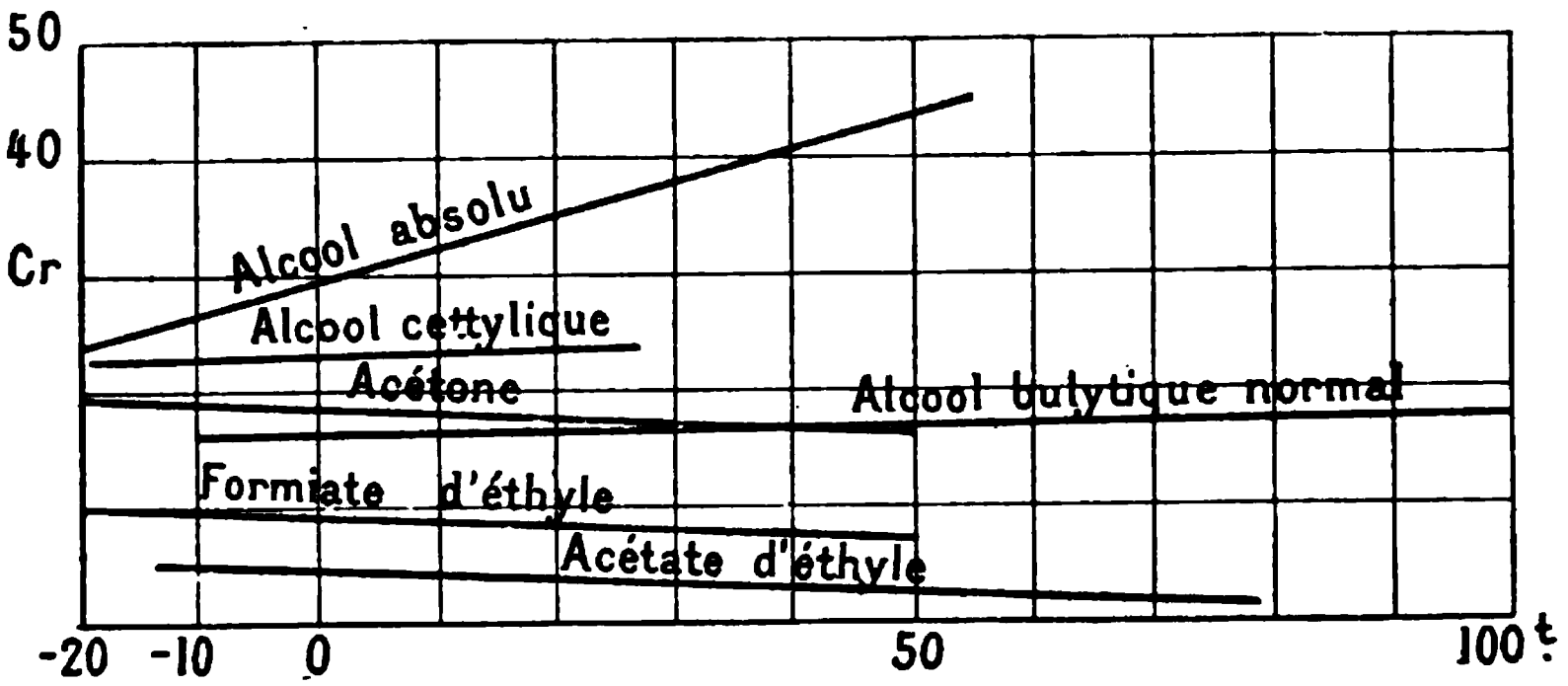


Fig. 33. — Solubilité du chlorure cuvrique.

Détermination des coefficients de solubilité. — Pour les solvants ordinaires et les substances non volatiles, la détermination des coefficients de solubilité est une opération extrêmement simple. On met au contact de la substance solide le solvant, et, quand on juge que celui-ci est saturé à la température où l'on opère, opération qui demande un certain temps, on prélève un poids P de solution, et l'on détermine le poids p du corps dissous qui y est contenu. Dans ces conditions, on obtient immédiatement les données nécessaires au calcul du coefficient de solubilité. Pour déterminer p, il suffit généralement d'évaporer le solvant jusqu'à poids constant. Dans d'autres cas il n'est pas possible d'évaporer le solvant ; on procède alors à une analyse quantitative suivant les règles habituelles de tels procédés, c'est ainsi qu'on procède, par exemple, quand on opère sur un sel fondu qui n'est volatil qu'à très haute température. Dans ses déterminations,

M. ETARD opérait en tubes scellés ; les opérations y sont alors très délicates.

On se reportera, pour ce qui touche ces opérations, au mémoire de M. ETARD : *Ann. de chimie et de physique*, 7e série, t. II, p. 503.

4. Solubilité dans le cas de mélanges. — C'est très compliqué et encore assez mal connu ; il faut distinguer la solubilité dans le cas d'un seul solvant et de plusieurs substances ; et dans le cas où l'on a, à la fois, plusieurs solvants et plusieurs substances.

1er cas. — Les lois reconnues vraies et établies dans le cas d'une seule substance ne sont plus exactes, et ne s'appliquent pas au cas des mélanges en présence d'un seul solvant ; en général, il y a diminution de solubilité ; et nous verrons en étudiant la théorie des solutions (théorie d'ARRHÉNIUS), quelles sont les causes de cet abaissement de solubilité. La notion de saturation et celle de coefficient de solubilité sont sans signification. Dans quelques cas rares, il peut se faire que la solubilité des deux sels soit accrue ; généralement elle est diminuée pour l'un, et augmentée pour l'autre.

En général, on admet que quand on mélange deux sels AB et A'B on obtient une dissolution où existe un état d'équilibre représenté par le système :

(1) $$AB,\ A'B',\ A'B,\ AB'.$$

et on conçoit que si le mélange était primitivement saturé de A'B' par exemple, la solution n'est plus saturée actuellement et peut en dissoudre une nouvelle quantité. L'état d'équilibre schématisé en (1) dépend d'une foule de données. On peut dire qu'il dépend à la fois de la nature

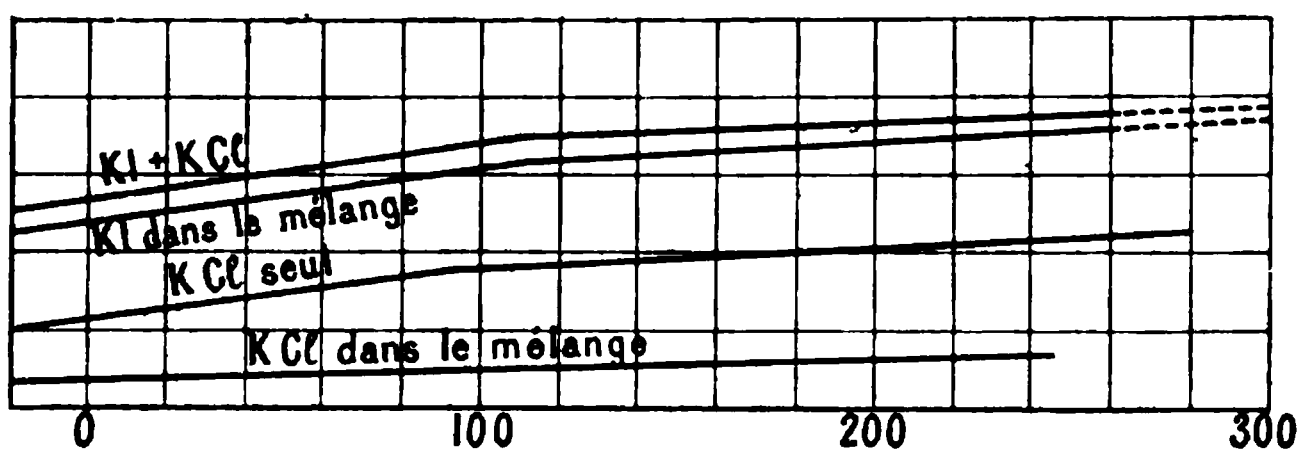


Fig. 34.

du solvant, de sa masse, de la proportion relative des deux substances saturées primitives, de la température. Cette dernière influence a été particulièrement étudiée par M. ETARD, qui a résumé ses observations dans la loi suivante, qui paraît générale : *La solubilité d'un mélange*

binaire dans un solvant, à diverses températures, est telle que la solubilité construite, en prenant pour abscisses les températures, et pour ordonnées la somme des masses de sel dissous, est représentée soit par une droite, soit par une série de droites.

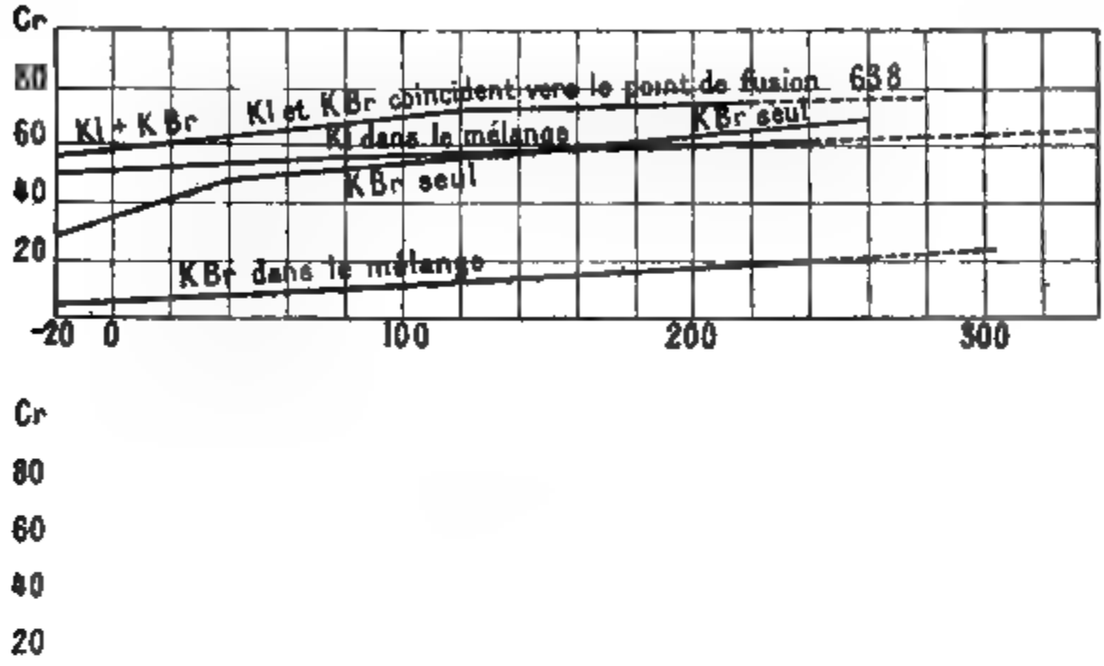


Fig. 35

Les tableaux ci-contre, sont la reproduction graphique de ce fait, pour différents couples. L'un des plus intéressants de ceux-ci est celui du mélange ($NaCl + KNO^3$). Il correspond au second membre de l'équation de formation du salpêtre par la méthode dite de conversion :

$$NO^3Na + KCl = NaCl + NO^3K.$$

En dissolution étendue l'équation est en équilibre ; elle est réversible ; mais à la saturation, elle se détermine dans le sens du second membre, et il devient possible d'extraire NaCl.

2e *cas*. — C'est le cas d'un sel se dissolvant dans un mélange de solvants; ceux-ci peuvent être ou ne pas être miscibles. Dans le premier cas, le mélange se comporte comme le ferait un solvant unique, et les règles vues précédemment s'appliquent ; seulement la solubilité est fonction de la composition du liquide, et très généralement le coefficient de solubilité expérimental est différent de celui qu'on croirait pouvoir calculer des solubilités connues, pour les solvants composants,

considérés seuls. Le coefficient des solubilités est souvent soit considérablement accru, soit aussi extrêmement diminué.

Ces mélanges de solvants sont très employés en chimie organique pour effectuer des précipitations fractionnées ; les plus employés sont les mélanges d'eau et d'alcool, puis celui alcool-éther.

Quand on se trouve en présence d'un mélange de solvants non miscibles, les choses changent. Chaque dissolvant dissout une certaine quantité de matière ; mais, lorsque l'équilibre est atteint, les quantités dissoutes par chaque solvant ne se trouvent pas dans le rapport de leurs solubilités, et le rapport des quantités dissoutes par l'un et l'autre solvant porte le nom de coefficient de partage. Il dépend des volumes liquides en présence, de la quantité de corps dissous, et de la température. Il a deux limites, situées l'une dans les solutions presque saturées, et l'autre dans les solutions très diluées. On connaît l'usage que l'on fait, en chimie, de l'extraction aux différents solvants. C'est une méthode générale dont on ne connaît malheureusement pas très bien les lois.

5. Phénomènes de sursaturation. — Il arrive fréquemment qu'un liquide saturé d'un sel plus soluble à chaud qu'à froid, puisse être refroidi sans qu'il abandonne, comme le voudrait la loi de solubilité, une partie de la substance qu'il tient en dissolution. Il faut pour cela, qu'il ne soit pas en contact avec un excès de sel cristallisé. On dit alors, d'une solution dans cet état, qu'elle est *sursaturée*. L'expérience a montré, d'autre part, que l'état de sursaturation est un état instable. Certaines substances salines présentent ce phénomène avec une grande facilité, notamment l'hyposulfite de soude, l'alun ammoniacal et un très grand nombre d'autres sels, dont les dissolutions retiennent à l'état liquide, à la température ordinaire, tout le sel dissous à la température d'ébullition. Les solutions sursaturées sont dans un état d'équilibre instable, et on peut rompre celui-ci, et amener la cristallisation de l'excès de sel dissous, en amenant au contact de la solution sursaturée un cristal du même sel, ou d'un sel *isomorphe*.

Dans le cas du sulfate de soude, M. Le Chatelier a admis l'hypothèse suivante : l'état stable du sulfate de soude, aux températures ordinaires jusque vers 33°, est l'état hydrate à 10 molécules d'eau ; au-dessus de 33° la forme stable est la forme de sel anhydre. Comme le sel anhydre est plus soluble que le sel hydraté, quand on refroidit une solution de celui-ci, elle paraît sursaturée, et une solution du sel anhydre ne rompt pas l'équilibre.

Cette théorie est ingénieuse ; mais ne saurait être généralisée aux

autres substances ; et, d'autre part, on ne voit pas très bien comment on peut, dans ces conditions, faire cesser la sursaturation.

Dans tous les cas, on y arrive en introduisant dans la solution sursaturée une parcelle de la substance cristalline elle-même, ou d'un corps de même nature cristalline-isomorphe. Cette parcelle cristalline peut être aussi ténue qu'on le voudra. Souvent même, lorsque la sursaturation est très prononcée ou que le corps sursaturé cristallise avec facilité, il suffit d'exercer une friction sur la paroi intérieure du vase qui renferme la solution, à l'aide d'une baguette. La cristallisation commence, dans ce cas, sur la paroi frottée, et se propage dans toute la masse ; mais les dissolutions restent sursaturées au contact du sel dans un état différent de celui en dissolution.

M. Lecoq de Boisbaudran a recherché l'influence des divers types cristallins différents, que prennent les divers hydrates cristallins d'un même sel vis-à-vis de la solution sursaturée de celui-ci. Ses recherches ont porté sur les sulfates de la série magnésienne SO^4Mg, SO^4Zn, SO^4Ni, SO^4Co, SO^4Fe, SO^4Cu. Les trois premiers cristallisent dans le système orthorhombique ; ceux de cobalt et de fer, dans le système clinorhombique ; et le dernier, dans le système triclinique. Si, à une solution sursaturée d'un sel du premier système, on ajoute un sel d'un des autres, il donne lieu à la séparation de cristaux isomorphes, et ceux-ci ont un état d'hydratation différent de celui correspondant à leur forme cristalline propre.

Si l'on introduit un nouveau cristal du type même du sel sursaturé, un phénomène nouveau intervient. C'est le changement immédiat de la forme cristalline des cristaux formés primitivement, ceux-ci devenant opaques. Les molécules peuvent donc prendre, sous l'influence d'un noyau étranger, des arrangements cristallins qu'elles ne prendraient pas spontanément, et revenir, avec la plus grande facilité, à leur type stable, si elles subissent l'action d'un cristal de ce type. L'addition d'un cristal appartenant à un système autre peut aussi détruire la première cristallisation ; en résumé, ceci montre qu'il existe des degrés différents de stabilité dans les formes cristallines que peuvent prendre les sels précédents, et M. Lecoq de Boisbaudran les a rangés dans l'ordre suivant, indiquant la plus grande stabilité à la température ordinaire.

$CuSO^4$	$+ 6H^2O$	Quadratique
	$+ 7H^2O$	Clinorhombique
	$+ 8H^2O$	Triclinique (m. Stab.)

$FeSO^4$	$+ 5H^2O$	Triclinique
	$+ 6H^2O$	Orthorhombique
	$+ 6H^2O$	Clinorhombique
	$+ 7H^2O$	Orthorhombique (m. Stab.)
$MgSO^4$	$+ 6H^2O$	Quadratique
	$+ 6H^2O$	Clinorhombique
	$+ 7H^2O$	Clinorhombique
	$+ 7H^2O$	Orthorhombique (m. Stab.)

Pour constater expérimentalement le phénomène de la surfusion, on prépare, dans une fiole, une solution saturée de sulfate de sodium à l'ébullition ; on la fait bouillir quelques instants dans la fiole pour qu'il ne puisse pas y rester de cristaux adhérents aux parties supérieures de la fiole, puis on la recouvre avec un peu de papier humide. Le liquide peut alors être refroidi sans qu'il y ait cristallisation ; mais si l'on vient à introduire, à l'aide d'une baguette de verre, une parcelle cristalline de sulfate de sodium dans la liqueur, on voit la cristallisation se produire et se propager du cristal jusqu'aux parois du vase, et les cristaux qui se forment ont la même composition.

D'une façon générale, étant donnée une solution saturée à T^0 on peut trouver une température T'^0 inférieure à T, et telle que dans l'intervalle compris entre T et T' la liqueur reste sursaturée ; et cette sursaturation ne peut être levée que par l'introduction d'un germe solide du corps lui-même, ou d'un corps isomorphe. L'agitation seule ne peut provoquer la cristallisation ; et l'intervalle $T - T'$ est dit *région méta-stable*. Cette région est absolument analogue à celle que nous trouverons plus loin pour les corps en surfusion. Au-dessous de la température T' la solution entre dans la région instable ; et dans cette région instable, le corps peut se précipiter de lui-même sans qu'il soit besoin d'introduire de germe dans la solution.

M. Le Chatelier a donné la définition suivante des solutions sursaturées : *Une dissolution sursaturée n'est qu'une dissolution saturée du sel, pris dans un état qui n'est pas le plus stable dans les conditions considérées*. Ce qui précède et aussi ce qui suit, aidera à comprendre la portée de cette définition.

6. Phénomènes accompagnant la dissolution. — Le phénomène de dissolution d'un corps est toujours accompagné d'une action thermique ; dans la majorité des cas, le passage de l'état de solide à l'état liquide absorbe de la chaleur ; mais il est des dissolutions où il y a mise en liberté d'un certain nombre de calories. Dans ce cas,

c'est que le phénomène de dissolution s'accompagne d'une combinaison du solvant et du corps dissous, généralement avec formation d'hydrates. La chaleur dégagée ou absorbée varie du reste, avec la température de l'expérience elle-même; et ceci tout à fait conformément au principe thermochimique suivant: « si un système de corps simples ou composés pris dans des conditions déterminées, éprouve des changements physiques ou chimiques capables de l'amener à un nouvel état, sans donner lieu à aucun effet mécanique extérieur au système, la quantité de chaleur dégagée ou absorbée par l'effet de ces changements, dépend uniquement de l'état initial et de l'état final du système; elle est la même quelle que soit la nature des états intermédiaires ». Principe que nous avons vu dans le chapitre de la thermochimie.

Considérons deux substances A et B, et dissolvons à la température t, le corps A dans le solvant B. Soit qt la quantité de chaleur dégagée, par exemple, par la dissolution. D'après la loi de l'état initial et de l'état final, on pourrait arriver au même système final en portant d'abord isolément, A et B, à une température T; dissolvant A dans B, et refroidissant jusqu'à t^0. Appelons Q_A et Q_B, les quantités de chaleur dépensées pour élever la température de A et B, au début jusqu'au T; Q_T la chaleur de dissolution à la température T; et enfin Q (T — t) la chaleur dégagée en faisant passer le système de la température T à la température t^0; on peut établir les systèmes suivants :

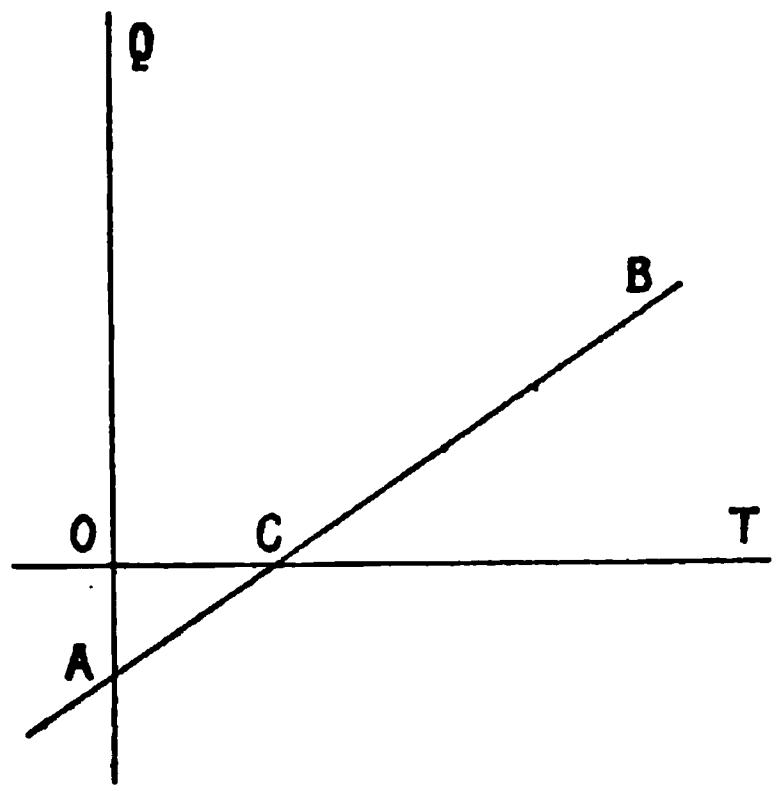


Fig. 36.

$$Q_T + Q\,(T - t) - Q_A + Q_B = \text{chaleur totale}$$
$$Qt = Q_T + Q\,(T - t) - Q_A + Q_B$$
$$Q_T = Qt - Q\,(T - t) - Q_A + Q_B.$$

Introduisons dans cette dernière équation les chaleurs spécifiques C et C' de A et B, et soit C_1 la chaleur spécifique de la dissolution, soit p et p' les poids de A et B, entrés en expérience, on peut écrire :

$$Q_T = Qt + [(pc + p'c')\,(T - t) - (p + p')\,c_1\,(T - t)].$$

Cette dernière expression, considérée à zéro degré, peut être mise sous la forme suivante, plus simple :

$$Q_T = Qt + 1\,[(pc + p'c') - (p + p')\,c']\,T.$$

Das le cas où l'on ne considère que des intervalles de température très faibles, la quantité entre parenthèse est une constante, et l'expression de la valeur de Q_T prend la forme simple :

$$Q_T = Qt + aT.$$

Equation d'une droite qui d'après les données mêmes de l'expérience doit être représentée comme l'indique la figure (36) L'étude de cette droite montre quelles variations de sens subit le dégagement de calorique dans le phénomène de la dissolution. Le point C est un point particulier dont l'abscisse correspond à une température θ, qu'on appelle *température d'inversion*, car, à cette température la dissolution se fait sans absorption ou dégagement de chaleur.

Cette température d'inversion est facile à déterminer, car c'est celle pour laquelle on a :

$$Q_T + aT = \theta.$$

Elle est donc déterminée par :

$$T = \frac{-Q_T}{a} \qquad (1)$$

En adoptant la façon de voir de M. Etard, il est facile de se rendre compte qu'il est un point où la chaleur de dissolution se confond avec la chaleur de fusion propre du corps solide. Ceci nous conduit à admettre, la chaleur de fusion étant négative, que la chaleur de dissolution a deux maxima et deux valeurs zéro ; une de celles-ci donnée par l'équation (1), et l'autre valeur zéro comprise entre la température θ et la température de fusion T. Les chaleurs de dissolution n'ont donc un sens que si la température à laquelle leur mesure a été effectuée est connue.

Les phénomènes thermiques qui accompagnent la dissolution ont été mis à profit dans les mélanges réfrigérants. La dissociation est, en effet, accompagnée très souvent d'une absorption considérable de chaleur, suffisante pour qu'on puisse utiliser de tels mélanges comme source importante de froid, et en particulier dans les laboratoires. Nous citerons, par exemple, le mélange de chlorure de sodium et de glace, à poids égal, qui provoque un abaissement de température o à — 17 C. Le chlorure de calcium cristallisé et la neige, dans les proportions de

3 à 1 donnent un abaissement de 0 à — 45° C.; l'azotate d'ammonium et l'eau, à poids égal, donnent un abaissement de + 10 à — 13° ; l'acide chlorhydrique ordinaire et le sulfate de soude cristallisé, dans les proportions de 3 à 8, provoquent de + 10 à — 20°C.

Un mélange intéressant est celui que donne la neige mélangée à de la glace. Le froid produit provient de la chaleur absorbée par la fusion de la glace (ou de la neige). On mélange 4 parties de glace, et une d'acide ; 1 gr. de glace absorbe 80 cal. 5 pour fondre, et 98 gr. d'acide sulfurique, ou une molécule, en se dissolvant dans l'eau, dégage dans n molécules d'eau :

$$9 = \frac{n}{n + 1.59} \cdot 17920.$$

Tout compte fait, on trouve un abaissement de — 35°. Il est bien évident que si on renversait la proportion on aurait un dégagement de chaleur considérable ; + 131° 4 si l'on fait le calcul.

8. Lois numériques et courbes de solubilité théoriques. — Les résultats qui précèdent ont été mis sous une forme théorique par M. H. Le Chatelier ; en faisant appel aux données de la thermodynamique, il a établi la relation suivante entre la concentration d'un corps, dissous à saturation, et la température :

$$(1) \qquad i \frac{dC}{dT} = - 500\, L \frac{C}{T^2}$$

où C, est le poids du corps dissous, par unité volume ; i un coefficient spécial à chaque dissolution, variable avec C, mais qui est constant pour des solutions suffisamment diluées ; et L la chaleur de dissolution d'une molécule-gramme du corps dans le solvant. Cette relation a été modifiée récemment, et mise sous la forme

$$(2) \qquad \frac{ds}{dt} = \frac{- 500\, L. s.}{\delta . t^2}$$

dans laquelle $\frac{s}{\delta}$ est le coefficient de solubilité moléculaire (un coefficient particulier, variable avec la solution et analogue au coefficient i). L, la chaleur de dissolution d'une molécule du corps dans le solvant. Le coefficient δ est égal à l'unité pour les corps liquides normaux ; on le déduit d'expérience sur l'abaissement des points de congélation, ou des tensions de vapeurs de dissolution ; nous le retrouverons ailleurs.

Pour ces corps normaux, l'équation (2) peut être intégrée, et fournit alors la relation

$$\delta \text{ Log. } s - 500 \frac{L}{t} = \text{constante.}$$

équation d'une courbe analogue à celle de la figure (37).

Dans le cas de solubilité ordinaire, S reste sensiblement constant, mais L varie beaucoup; négatif aux basses températures, il passe par zéro à la température d'inversion et devient positif. Il change de signe de nouveau, vers la température de fusion du sel solide considéré. L'allure de la courbe sera celle que représentent les deux graphiques (fig. 38). En effet, à basse température L est négatif en général $\frac{ds}{dt}$ devient positif, au delà de θ, L est positif $\frac{ds}{dt}$ est négatif, et la solubilité est maxima au point 0. La courbe de la figure (1) est celle déduite de la définition ordinaire de la solubilité, et la courbe de la figure 2 celle déduite de l'expression de M. ETARD

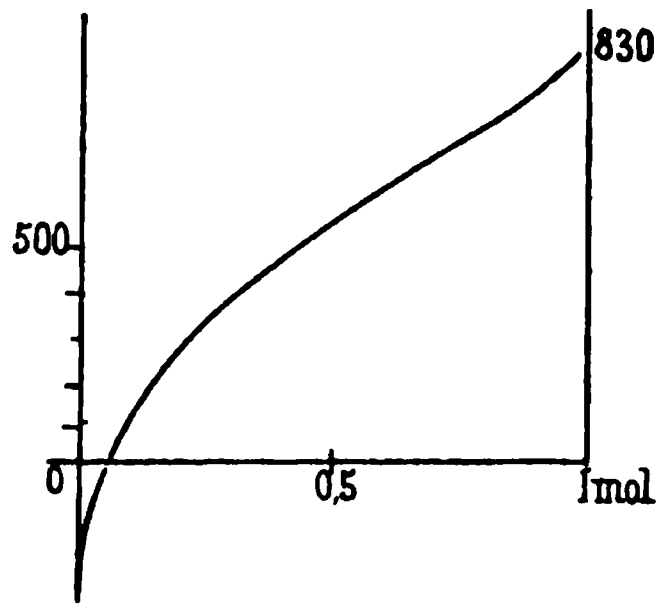


Fig. 37.

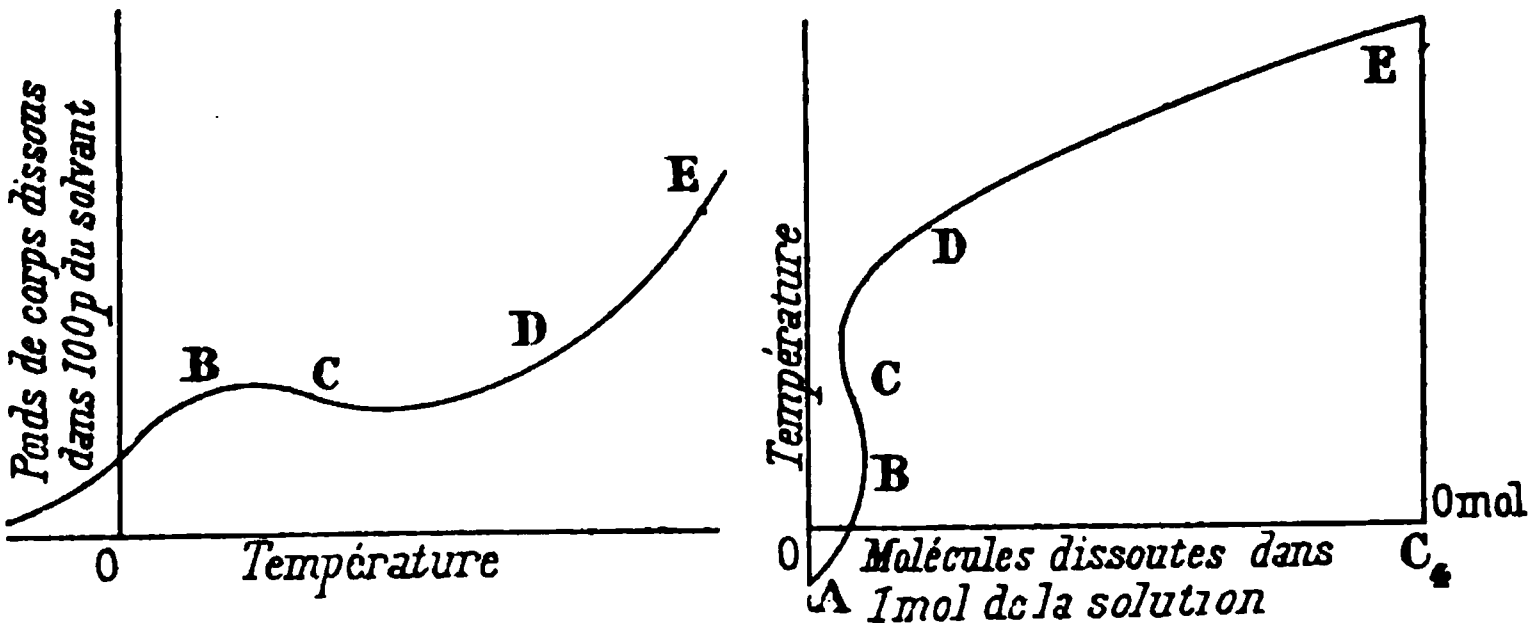


Fig. 38.

En général, on n'observe qu'une partie de ces courbes, avec une même solution saline; mais elles conservent la même forme générale, et l'on peut reconstituer la courbe entière à l'aide de divers tronçons

fournis par des corps différents. Le début de la courbe est obtenu à l'aide d'un grand nombre de sels à solubilité croissante avec la température. Le point maximum B. correspond à une chaleur de dissolution nulle (il est fourni, dans le cas actuel par le sulfate de chaux); la partie C correspond à la courbe de solubilité du sulfate de soude anhydre ; D représente la solubilité du chlorure de sodium, et E celle de l'azotate de potasse.

On constate souvent des anomalies dans les courbes de solubilité des substances salines; ceci est dû à l'existence de différents hydrates. Chaque corps ayant une courbe de solubilité propre, on conçoit que si un sel anhydre forme plusieurs hydrates cristallisés différents, il y aura autant de courbes distinctes que d'hydrates différents, plus une pour le sel anhydre. Nous avons vu précédemment ce qui se passe dans le cas du sulfate de soude, dont la solubilité atteint un maximum vers 33°, et dont la courbe de solubilité présente un point anguleux. En réalité, il n'y a point de point anguleux, mais deux courbes distinctes, l'une correspondant au sel à dix molécules d'eau, et l'autre au sel anhydre. Mais, comme le sel hydraté se transforme de lui-même très rapidement au delà de 33° en sel anhydre, les solubilités que l'on observe au-dessus de cette température ne s'appliquent pas au sel hydraté, d'où l'on est parti, mais au sel anhydre qui s'est produit spontanément.

III. — Dissolution des gaz dans les liquides

C'est une propriété à peu près générale ; et comme les solides, les gaz jouissent de la propriété de pouvoir être dissous par les différents solvants; on se rend compte de cette facilité de dissolution des gaz dans les liquides, en faisant bouillir ceux-ci ; le gaz se trouvant alors mis en liberté, et pouvant être recueillis. Ici, la solubilité dépend, non seulement de la nature du solvant et de celle des gaz, mais aussi de la température et de la pression.

Henry, en 1803, a montré que le volume de gaz absorbé est proportionnel à la pression.

Soit v le volume de gaz dissous dans un volume V d'un liquide quelconque ; $C = \frac{v}{V}$ est le coefficient de solubilité.

On peut lui donner une autre forme en remarquant qu'on peut écrire, d'après les lois générales de l'état gazeux :

$$(1) \qquad Vh = vH$$

En appelant h la force élastique du gaz dissous, occupant le volume de la dissolution; H, la force élastique surmontant le liquide, et v le volume de la masse gazeuse dissoute, à la pression H. L'expression (1) peut être mise sous la forme

$$\frac{h}{H} = \frac{v}{V} = C.$$

d'où

$$v = VC,\ h = HC$$

Ce qui permet de considérer le coefficient de solubilité d'un gaz, comme égal au rapport qui existe entre la force élastique qu'aurait la masse de gaz dissoute, occupant seule le volume du solvant, et la force élastique du gaz surmontant le liquide, la dissolution achevée.

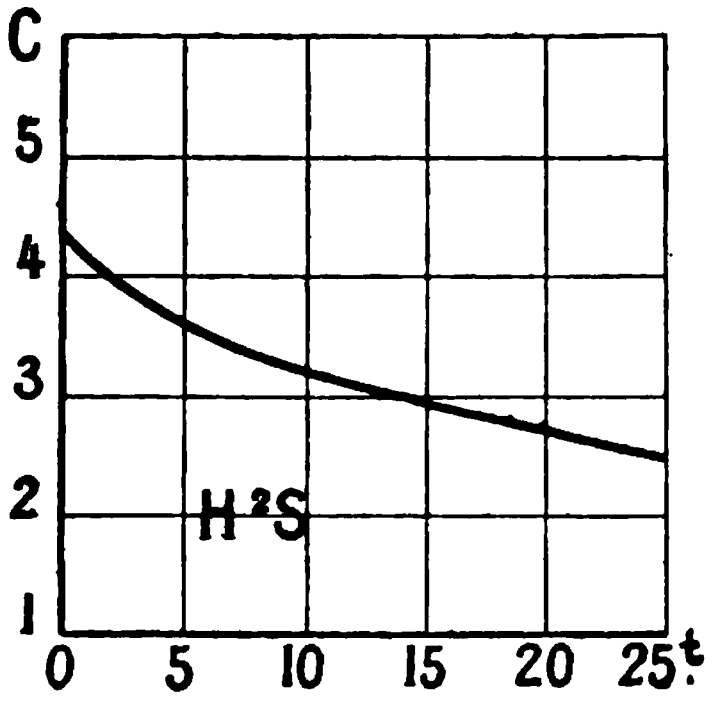


Fig. 39.

Courbe de solubilité de l'hydrogène.

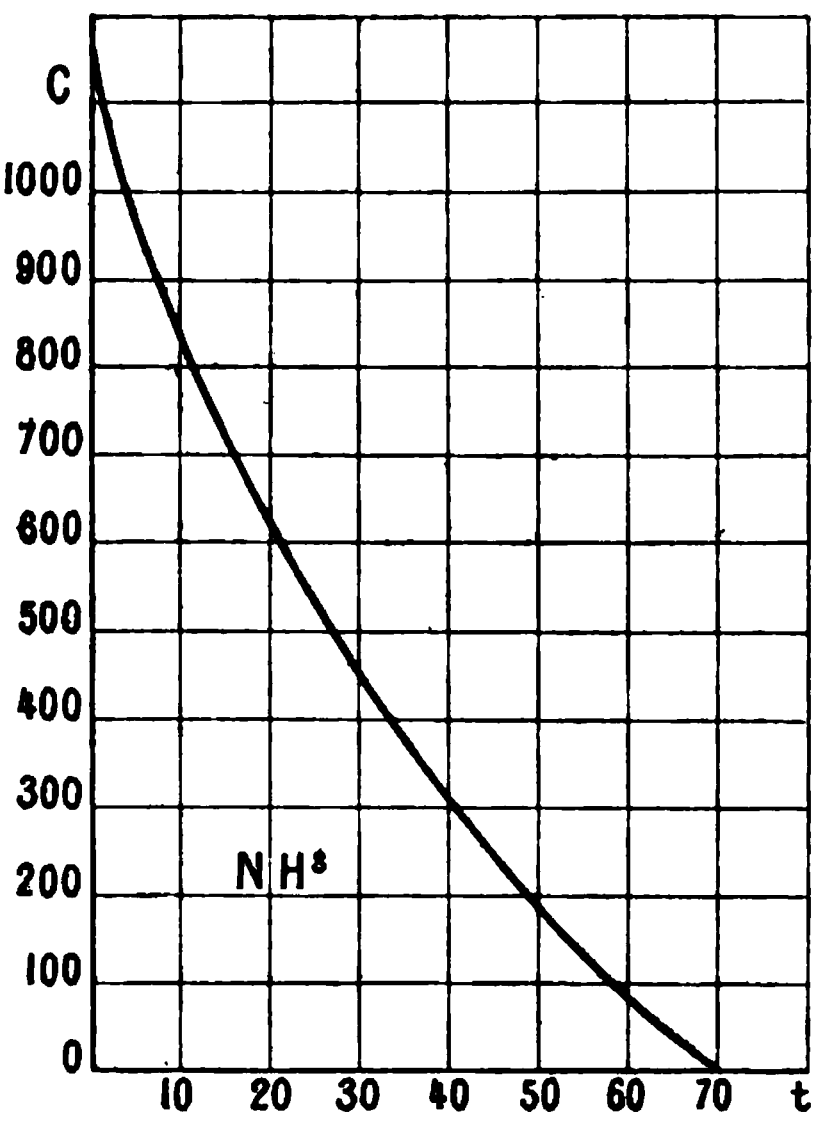


Fig. 40.

Courbe de solubilité de l'ammoniac.

Le calcul du poids de gaz dissous dans un volume donné V de solvant, à une pression H connue, est facile, grâce à la connaissance du

coefficient de solubilité ; soit en effet d, la densité du gaz, et Ct le coefficient de solubilité. On a

$$p = \mathrm{V}Ct \frac{\mathrm{H}}{760} \frac{1}{1+at} \cdot d. 1{,}293.$$

Cette équation montre que le coefficient de solubilité est proportionnel au volume du solvant ; au coefficient de solubilité, à la pression qui surmonte le solvant ; c'est là, la loi d'Henry. Quant à l'influence de la température, la solubilité diminue quand elle s'élève, dans la majorité des cas. Bunsen a montré toutefois, que pour l'hydrogène dans l'eau, l'oxygène et l'oxyde de carbone dans l'alcool, la solubilité est indépendante de la température, entre 0 et 25°.

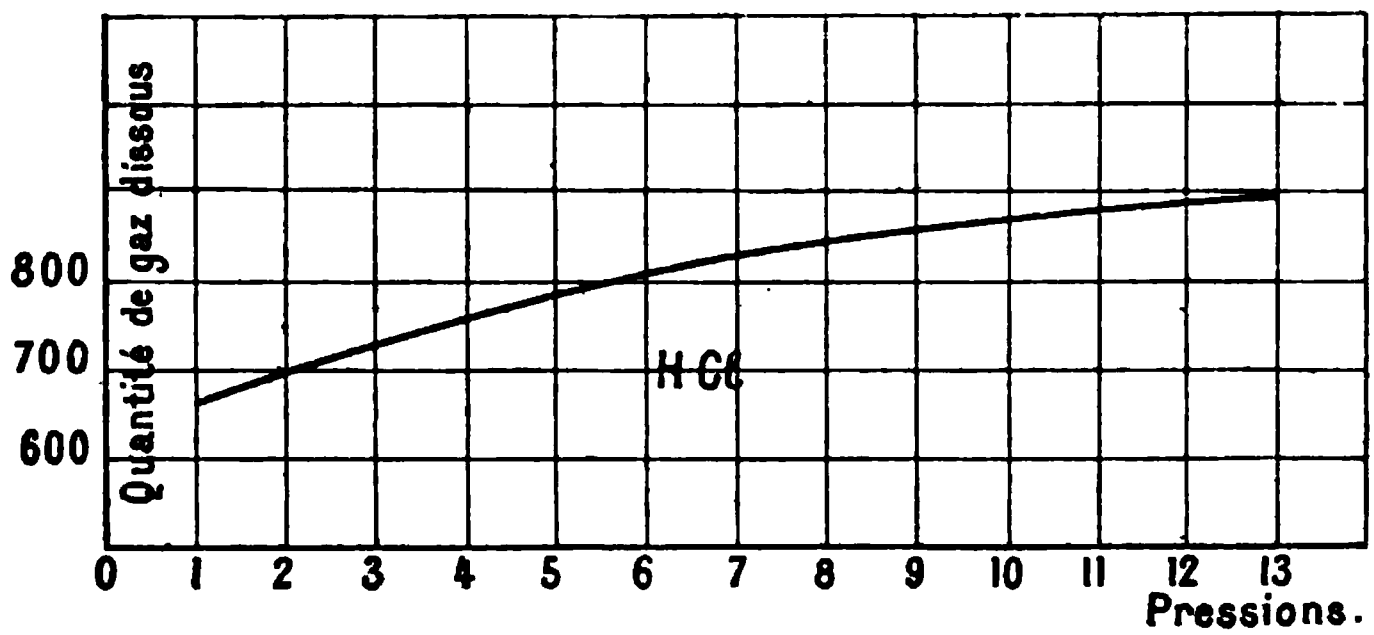


Fig. 41. — Courbe de solubilité de l'acide chlorhydrique.

Les courbes de solubilité des gaz peuvent être établies en supposant soit p soit t constant ; à température constante, l'équation de la courbe est $p = \mathrm{K}\, C\ell\mathrm{H}$.

En prenant pour K la valeur

$$\mathrm{K} = \frac{d\mathrm{V}}{760} \frac{1}{1+at} \cdot 1.293.$$

KC' coefficient angulaire, est donc proportionnel au coefficient de solubilité, et on a

$$\mathrm{C} = + \operatorname{tg} \alpha$$

α étant l'angle de la courbe, avec l'axe x dans le schéma graphique. En prenant la pression comme constante, on obtient une véritable courbe.

De même que nous avons constaté que la courbe de solubilité de certains sels, présente parfois des anomalies dues généralement à la

formation et à l'existence d'hydrates, de même on constate que la courbe de solubilité des gaz sous pression croissante, à température constante, n'est pas toujours représentée par une droite ; et l'on y rencontre aussi fréquemment des anomalies dues à ce que les gaz se combinent au solvant, avec formation de combinaisons.

Dans le cas de mélange gazeux, chacun d'eux *se dissous comme s'il était seul.*

La détermination du coefficient de solubilité se fait en mettant en présence d'un volume mesuré de gaz un volume connu de solvant, en agitant plusieurs fois le mélange, et en déterminant la diminution de volume de la partie gazeuse.

IV. Solubilité réciproque des liquides. — On trouve des liquides qui sont susceptibles de se mélanger en toutes proportions ; tels l'eau et l'alcool, le chloroforme et le sulfure de carbone ; mais un grand nombre de corps liquides ne sont pas *miscibles* en toutes proportions, et ont l'un vis-à-vis de l'autre, un coefficient réciproque de solubilité. Mélangeons de l'eau et de l'éther, et agitons vivement le mélange ; l'eau dissout un peu d'éther et l'éther un peu d'eau, et bientôt les deux solutions saturées se séparent. La partie inférieure est la solution aqueuse saturée d'éther, et la partie supérieure une solution d'éther saturée d'eau. Ces deux phénomènes se produisent toujours en même temps. On ne connaît aucun liquide qui, se dissolvant partiellement dans un autre, ne s'empare aussi, de son côté, d'une part de ce liquide.

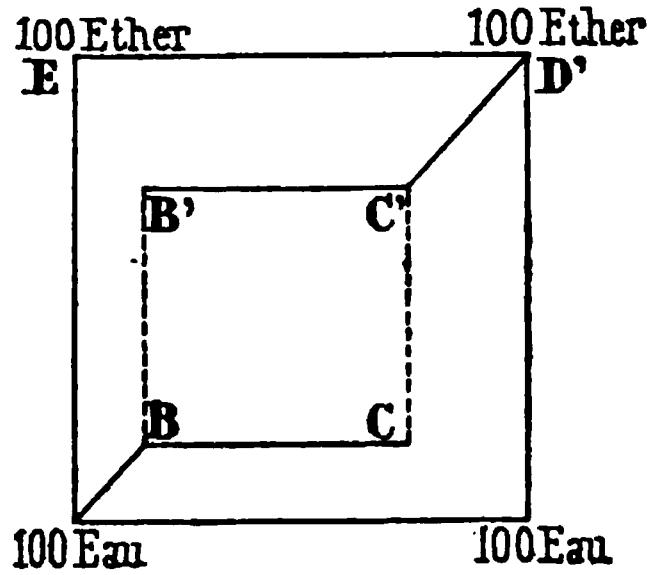


Fig. 42.

Considérons, d'une façon plus générale, deux liquides partiellement miscibles A et B (de l'eau et de l'éther, par exemple). L'équilibre entre les deux solutions est atteint, lorsqu'il se sera établi un certain rapport entre les concentrations des deux liquides, concentrations variables avec la température ; les quantités absolues et relatives des deux dissolutions n'ont aucune influence. Elevons la température du mélange ; on constate que la composition des deux couches liquides, des deux phases liquides comme on dit, tendent à une même composition. C'est ce que représente le graphique (fig. 42). Les températures sont portées

sur l'axe vertical et les solubilités de gauche à droite le maximum étant à droite.

Voici l'explication de cette courbe : à mesure que la température s'élève, la solubilité de B dans A, croît, et il en est de même de celle de A dans B, de telles façons que les deux courbes ont sensiblement la même allure, et finissent par se rencontrer ; à ce moment les deux liquides sont devenus parfaitement miscibles en toutes proportions. On peut représenter ces faits à l'aide d'une expression graphique différente ; c'est celle de la figure ci-contre. Toutes les proportions possibles de mélanges sont portées sur AE et AD : sur AD les proportions mises en présence, et sur AE, les compositions des mélanges résultants. AB correspond à la composition des solutions non saturées d'éther dans l'eau, et divise l'angle EAD en deux parties égales. Si l'on a pris AD = AE lorsque la solution est saturée, ce qui correspond au point B, apparaît la seconde couche, dont la composition est représentée par B_1 ; ensuite ces compositions restent constantes, comme l'indique la direction horizontale des droites BC. B_1Ci, jusqu'à ce que la couche aqueuse soit absorbée par l'autre couche, dont la composition est alors figurée par $CiDi$. La figure (44) s'applique au cas de la solubilité de l'aniline dans l'eau et se comprend d'elle-même si l'on se rapporte à ce qui précède.

Ceci nous montre, qu'il n'y a pas, en réalité, de liquides non entièrement miscibles, mais que tout dépend de la température à laquelle on les mélange. Il est bien évident, d'autre part, qu'il ne saurait y avoir ici une substance dissoute et un solvant, et que cette distinction ne saurait intervenir avec succès ; elle n'a du reste, généralement qu'une valeur toute conventionnelle.

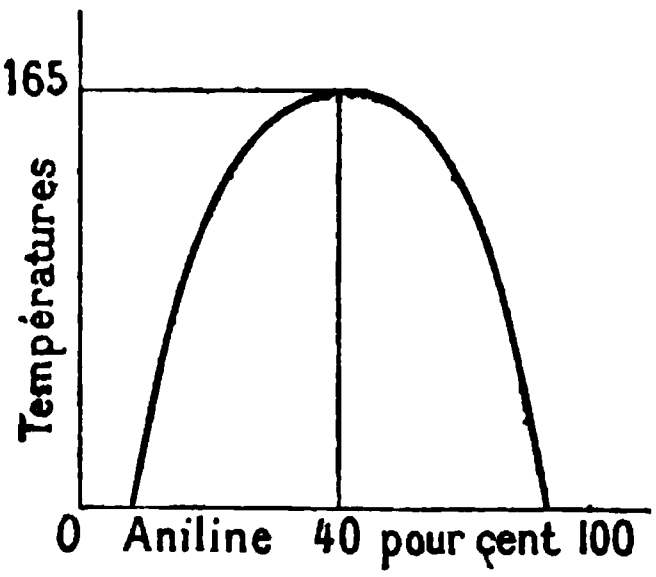


Fig. 44.

En général, on considère comme étant le solvant, le liquide qui dissout le plus de l'autre, mais on peut faire l'inverse sans inconvénients.

La solubilité ne s'accroît pas toujours avec l'élévation de température ; le contraire a même lieu dans le cas de l'eau et de la méthylmine.

La courbe de solubilité de ces deux corps est analogue à celle du mélange eau-éther renversée. C'est encore le cas de l'eau et de la paraldéhyde.

Un certain nombre de lactones se condensent d'une façon toute particulière avec l'eau. Leur solubilité diminue avec t, jusqu'à un minimum, puis croît ensuite de telle sorte qu'on peut admettre que la courbe de solubilité d'un tel mélange, est une courbe circulaire fermée telle que celle du graphique (fig. 45).

Les propriétés des dissolutions liquides répondant aux conditions énoncées plus haut, ne sont pas en général celles que l'on déduit des composants d'après la loi des mélanges ; c'est un fait bien connu que le mélange de l'eau et de l'alcool s'effectue avec une très sensible contraction.

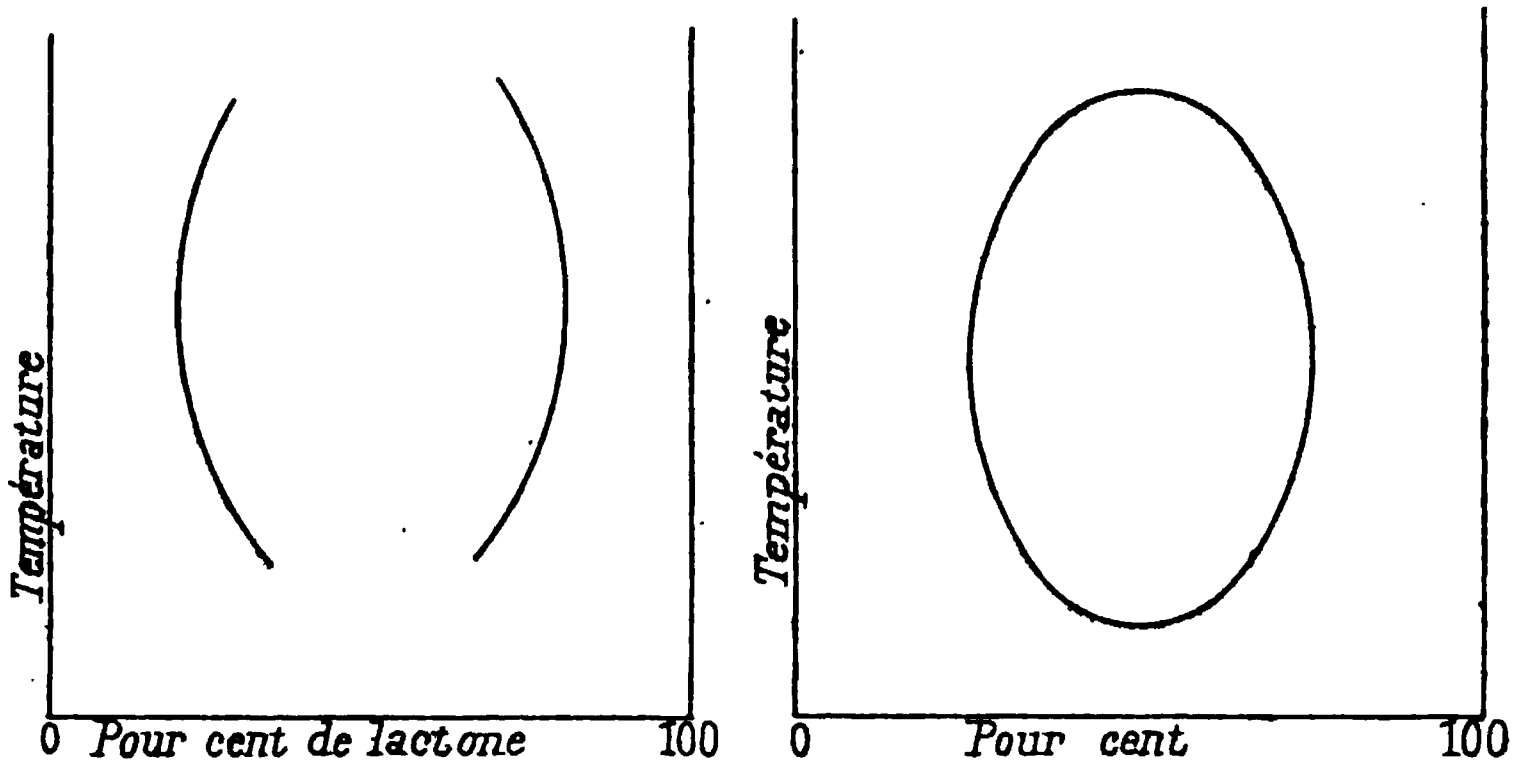


Fig. 45.

L'évaporation des mélanges liquides, conduit à des remarques de même ordre. Korowalow a montré en 1881, que la pression et la composition des vapeurs émises par deux dissolutions des mêmes corps à différentes concentrations sont les mêmes. Dans la distillation, le composant le plus volatil passe de préférence à l'autre.

V. Solubilité dans un mélange de solvants non miscibles. — On utilise souvent, en chimie organique, pour isoler certains corps, l'extraction par épuisement des solutions aqueuses par un solvant difficilement miscible avec l'eau, tels l'éther ou le chloroforme, par exemple. Le principe mis à contribution est le suivant : si une substance est soluble dans deux solvants différents, qui ne sont eux-mêmes que partiellement miscibles, ou même pas miscibles du tout, et qu'on vienne à l'agiter en présence d'un mélange de ces deux solvants, elle

se propagera entre ces deux solvants proportionnellement à son coefficient de solubilité dans chacun d'eux.

Le cas le plus simple qu'on puisse considérer, est celui où il s'agit de deux solvants parfaitement non miscibles ; et où le poids moléculaire de la substance dissoute est le même dans l'un et l'autre ; dans ce cas, le rapport des concentrations est égal au rapport des solubilités.

Prenons le cas de l'eau et du benzène, et soit une substance répondant à la condition exprimée, et qui soit trois fois plus soluble dans le benzène que dans l'eau. Agitons le mélange ; une fois le corps dissous, on constate que la concentration de benzène est le triple de celle de la solution aqueuse.

Nous n'avons fait intervenir ici aucune question de volumes, mais, si nous supposons que nous ayions un liquide à extraire, nous pouvons nous demander ce qui serait le plus économique et le plus rationnel, ou bien d'épuiser ce liquide en une seule fois, avec un grand excès de benzène, ou bien d'opérer cette extraction en partageant le volume primitif de benzène en plusieurs portions, et en épuisant successivement ? Soit A la quantité de corps dissous dans un volume donné de la dilution aqueuse ; en épuisant une seule fois avec un grand volume de benzène, on enlève les deux tiers de A, et la solution aqueuse demeurant a une concentration égale au tiers de ce qu'elle était primitivement. On enlève donc de cette façon 67 o/o de A. Opérons maintenant plusieurs extractions successives, en deux fois, par exemple, le volume de benzène demeurant le même.

Soit x la quantité de substance extraite dans la première opération : $A - x$ représente la quantité demeurant dans la solution, $x = 1/2$ volume de benzène. La concentration est donc comme $A + x$ est à $\frac{x}{0.5} = 2x$.

Mais la règle de concentration nous dit que l'on a :

$$2x = 2\,(A - x)$$
$$x = 0{,}5A.$$

Il reste donc 50 o/o de A dans la solution aqueuse. Traitons de nouveau cette solution aqueuse par le demi-volume de benzène restant. On verra, par le même raisonnement, qu'on enlève 0,50 de ce qui reste, soit 0,26 de la masse totale ; donc, en tout, on a éliminé 75 o/o du produit au lieu de 67 o/o. L'avantage est donc tout entier aux extractions multiples.

L'éther, quoique employé très souvent, n'est pas un solvant extrac-

teur idéal, par suite de sa solubilité relativement grande dans les solutions aqueuses. Néanmoins, on l'utilise et on force la dose, ce qui ne présente pas de bien grands inconvénients par suite de la grande volatilité de ce solvant, et de la facilité de distillation qu'il présente.

II. Fusion et solidification. — D'une manière tout à fait générale, on a constaté que presque tous les corps solides portés à une température suffisamment élevée, perdent leur état solide, et se trouvent réduits à l'état de liquide plus ou moins fluides. On donne le nom de *substances refractaires* aux corps très difficilement fusibles, et pour la fusion desquels ont est obligé de recourir aux méthodes de production des températures les plus élevées que nous puissions atteindre. C'est ainsi que dans ces dernières années, ont été obtenues les fusions des bases alcalino-terreuses, considérées jusqu'ici comme des substances extrêmement réfractaires.

On a constaté que pour les corps cristallisés et les espèces chimiques se présentant à l'état pur, le point où ce changement d'état se produit est constant pour une même substance considérée sous une même pression extérieure, et demeure le même pendant tout le temps nécessaire à la fusion, l'excès de chaleur fourni servant seulement à accélérer celle ci. On donne à cette température constante le nom de point de fusion, et le point de fusion est une constante spécifique des corps, qu'on utilise à ce titre, dans la caractérisation des espèces chimiques.

Le point de fusion est un caractère qualitatif de la plus haute importance. Il donne aussi des indications quantitatives, en ce sens qu'il permet de contrôler le degré de pureté d'une substance. La présence d'une très légère proportion d'impureté abaisse très notablement le point de fusion. Pendant le phénomène de la fusion, nous venons de voir que la température reste constante, quelle que soit l'intensité du foyer employé; cependant, le corps qui fond absorbe de la chaleur, qui ne produit aucune variation de température sensible au thermomètre. Depuis Black, on pense que cette chaleur absorbée est celle, précisément qui, est employée à produire le travail mécanique intérieur qui accompagne le changement d'état ; on lui donne le nom de *chaleur latente de fusion*, ou de *chaleur de fusion* ; la calorimétrie nous apprend à la mesurer.

En chimie organique, en particulier, la constance du point de fusion est une des propriétés qui permettent de caractériser, avec le plus d'exactitude, l'état de pureté des corps cristallisés. Si une substance considérée cristallise dans deux systèmes distincts, chacune de ces formes cristallines jouit d'un point de fusion particulier. C'est ainsi

que le soufre cristallisé dans le système rhombique, fond, par exemple à 114°5, et que le soufre appartenant au système monoclinique fond à 120°. Les mêmes remarques peuvent être faites en ce qui touche les corps isomères.

Quand on refroidit un corps fondu au-dessous de son point de solidification, deux cas peuvent se présenter. Ou bien le corps se solidifie à une température qui est la même que celle de son point de fusion, et qui demeure constante pendant tout le temps que dure la solidification ; ou bien il reste à l'état liquide au-dessous de cette température de fusion. On dit, dans ce cas, que le liquide est à l'état de *surfusion*.

Une substance à l'état de surfusion peut être amenée à plusieurs degrés au-dessous du point de fusion ; mais dès que la solidification commence, la température monte brusquement et demeure au point de fusion, pendant tout le temps que dure la solidification.

La température du *point de fusion* qui est, aussi, la température de *solidification*, est la seule où l'état liquide et l'état solide soient stables et permanents, en présence l'un de l'autre. Cela veut dire que si, à cette température, on met en présence une masse quelconque du corps solidifié, et une masse quelconque du corps à l'état liquide, et que le système ainsi constitué n'éprouve aucune perte ni aucun gain de chaleur, le système demeurera en équilibre stable. De la glace est en équilibre stable avec de l'eau à zéro degré, La réciproque est vraie, et si, par exemple, on met en présence, à 15°, supposons de l'eau liquide et de la glace, le système ainsi obtenu est instable, et tendra vers le système eau liquide seule.

Il est très difficile, généralement, de modifier, en quoi que ce soit, le point de fusion d'un corps. Néanmoins, sous de très grandes variations de pression, les corps peuvent être amenés à avoir des points de fusion différents ; nous citerons, à titre d'exemple, l'expérience connue du régel et d'autres bien connues du même genre.

Quant au point de solidification, il est au contraire très facile d'amener un liquide à le dépasser sans modification. Les corps liquides au-dessous de leur point de solidification sont dits à l'état surfondu. C'est ainsi que la glace fond toujours au-dessus de zéro degré, mais l'eau liquide peut être facilement amenée vers — 4° sans manifester aucun phénomène de solidification : l'état de surfusion est très général. Pour certains corps, tels que la glycérine, il est presque impossible de le faire cesser. En général, cependant, on peut provoquer la solidification d'un corps surfondu en y introduisant une parcelle du corps à l'état solide, ou bien en y provoquant un ébranlement des molécules. La

solidification se produit toujours, dans ce cas, instantanément dans toute la masse, et la température remonte brusquement, au point de solidification. L'état de surfusion est un état instable.

La fusion d'un corps est toujours accompagnée par une absorption de chaleur, et la solidification par un dégagement de chaleur; c'est ce qui explique le dégagement de chaleur qui accompagne la solidification brusque d'un liquide en surfusion, et cette élévation de température suffit à ramener la température de la masee entière à ce le de son point de fusion ; la température ne peut dépasser ce point, par suite de l'équilibre constant qui s'établit entre les proportions de corps liquide et de corps solide, qui fait que si la température tendait à s'élever, elle provoquerait seulement la fusion d'une partie de la masse solidifiée.

Aussi, si l'on échauffe ou si l'on refroidit en un point, la masse d'un tel mélange solide et liquide, au point de fusion, on provoque seulement, dans le premier cas, la fusion d'une portion du corps solide, et dans le second cas, la solidification d'une portion se trouvant à l'état liquide.

Nous avons dit plus haut qu'il suffisait d'introduire une particule cristalline du même corps dans un liquide en surfusion pour faire cesser immédiatement l'état surfondu instable. Ceci est vrai, si minime que soit la particule cristalline solide introduite dans le liquide surfondu, et des essais expérimentaux ont montré qu'il suffisait d'un cent millionnième de milligramme pour provoquer le passage brusque de l'état solide à l'état liquide. Cela seul suffit à expliquer la grande difficulté qu'on a à observer, pratiquement, l'état surfondu, car il est extrêmement rare qu'il ne se trouve pas, dans l'air environnant le liquide, une particule cristalline de sa propre substance ou d'une substance cristallisant dans le même système avec les mêmes modifications, un de ces corps qu'on appelle *isomorphes* et que nous verrons ailleurs.

On a également recherché par suite de quel mécanisme l'état de la surfusion pouvait cesser de lui-même ; et l'on a reconnu que dans un corps surfondu il pouvait se former spontanément des cristaux microscopiques, agissant ensuite comme une amorce sur la masse entière dont la solidification s'effectue presque instantanément. On peut diminuer cette tendance à la solidification spontanée en conservant un liquide qu'on a fait passer brusquement à l'état surfondu, par un refroidissement rapide, dans une immobilité complète. On peut même communiquer de la sorte, à la substance un état de viscosité pâteuse, éloigné à la fois de l'état liquide et de l'état solide, mais dont la cristallisation

peut être amorcée par un cristal de sa propre substance. Cet état représente l'état *amorphe* de certains corps, qui n'ont plus de point de fusion nettement défini.

En réalité, il n'y a pas de ligne de démarcation bien nette entre l'état solide, l'état amorphe et l'état liquide, mais un passage graduel de l'un à l'autre état. Où la différence se perçoit le plus nettement, c'est entre les corps cristallisés et les corps amorphes ; c'est-à-dire entre les substances dont les particules constituantes sont disposées suivant un ordre défini, et celles où ces particules sont dans un état costique.

On a admis pendant longtemps que, dans un liquide, les particules n'étaient pas disposées suivant un ordre défini, par suite de la mobilité de ce liquide ; récemment, cependant, on a découvert des liquides cristallins qui jouissent de propriétés analogues à celles des corps solides cristallisés ; c'est le cas du paraoxyanisol, qui fond à 140° en donnant un liquide visqueux, jouissant de la double réfraction. Cette double réfraction est caractéristique d'un arrangement régulier des particules cristallines, et néanmoins le corps qui la possède est un liquide, si l'on s'en rapporte à son aspect, et à ses propriétés mécaniques. Il coule avec facilité et subit l'attraction capillaire dans un tube, et son poids moléculaire peut même être déduit de sa constante capillaire B4°1. Il perd soudainement son état trouble, et sa double réfraction, et devient un liquide ordinaire en tout semblable aux autres. Le passage de l'état liquide cristallisé à l'état ordinaire est accompagné d'une diminution de densité sans variation de poids moléculaire.

En se refroidissant le liquide présente le même état : le liquide ordinaire redevient un liquide à molécules ordonnées ou cristallisées, à 134° et à 114° il reprend l'état solide.

Les phénomènes qui précèdent, c'est-à-dire la formation de germes cristallins, leur accroissement, et l'état surfondu, peuvent être reproduits avec facilité à l'aide de l'acide hippurique, dont le point de fusion est situé à 188°. On en fait fondre une petite quantité vers 190-195° en prenant soin de ne pas dépasser cette température, au-delà de laquelle il est décomposable. On aspire alors une portion du liquide dans un petit tube capillaire analogue à ceux qui servent en chimie organique à prendre les points de fusion ; l'extrémité de ce tube est étirée en pointe très fine, mais n'est pas soudée. On manœuvre le liquide de façon qu'il vienne occuper le milieu du tube puis on ferme à la lampe, l'extrémité étirée. On maintient alors le tube horizontalement au-dessus d'une flamme jusqu'à la fusion complète, et on le plonge alors soudainement dans un récipient plein d'eau. Le contenu

devient transparent comme du verre, il est solide, mais non cristallisé. Si on l'abandonne à lui-même, il demeure tel quel pendant plusieurs jours, mais si on le porte dans de l'eau bouillante, ou si on en chauffe une portion rapidement dans une flamme, le solide amorphe prend l'état cristallin dans toute la portion chauffée, et suffisamment lentement pour permettre de suivre la formation des cristaux ; si on refroidit, la cristallisation s'arrête.

Mélanges salins et alliages. — Les sels sont généralement fusibles avec facilité et, au-dessus de leurs points de fusion, on est en droit de les considérer comme de vrais solvants liquides, capables de dissoudre différents corps avec un coefficient de solubilité caractéristique. Les métaux eux-mêmes, quoique moins facilement fusibles souvent, sont de vrais solvants au-dessus de leurs points de fusion, mais comme ils sont aptes à s'unir entre eux pour donner des alliages, leur étude est particulièrement intéressante.

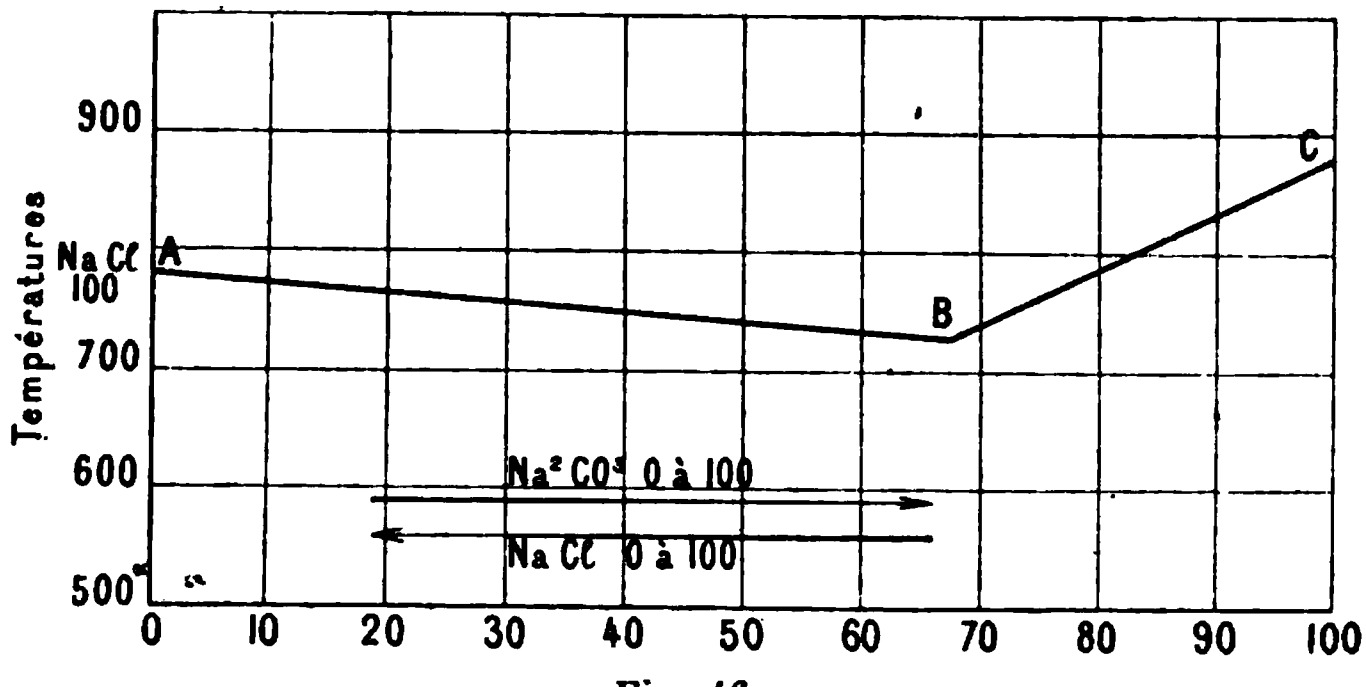


Fig. 46.

Considérons un sel fondu, du chlorure de sodium, et introduisons-y du carbonate de sodium qui fond à la même température à peu près. Le mélange abandonné à lui-même se refroidit, et pour une température t plus basse que le point de solidification normale du chlorure de sodium fondu, abandonne du chlorure de sodium cristallisé. A ce moment, le mélange liquide restant se conduit absolument comme une solution saturée de chlorure de sodium, le carbonate de sodium étant ici le solvant. Ceci permet de construire la courbe de solubilité du NaCl dans le Na^2CO^3 fondu.

L'expérience montre que si nous diminuons progressivement la proportion de chlorure au profit de celle du carbonate, la température de

saturation baisse, passe par une valeur minimum, et croît ensuite jusqu'à la température de fusion du carbonate. Le phénomène est traduit graphiquement sur la figure 46, le point B est le point minimum; A correspond au chlorure de sodium fondu, et C au carbonate de sodium fondu. Les quantités de chlorure vont en décroissant de dix en dix, de gauche à droite, et celles de carbonate croissent au contraire dans le même sens. Le point C jouit d'une propriété particulière : si on abandonne le mélange au refroidissement en ce point, il laisse déposer les deux corps dans les proportions mêmes où ils se trouvent dans le mélange fondu, et, par suite, la composition du mélange en ce point demeure la même durant toute la solidification. Ce point est dit point *eutechtique*, et on donne le nom de mélange eutechtique au mélange qui se solidifie en ce point.

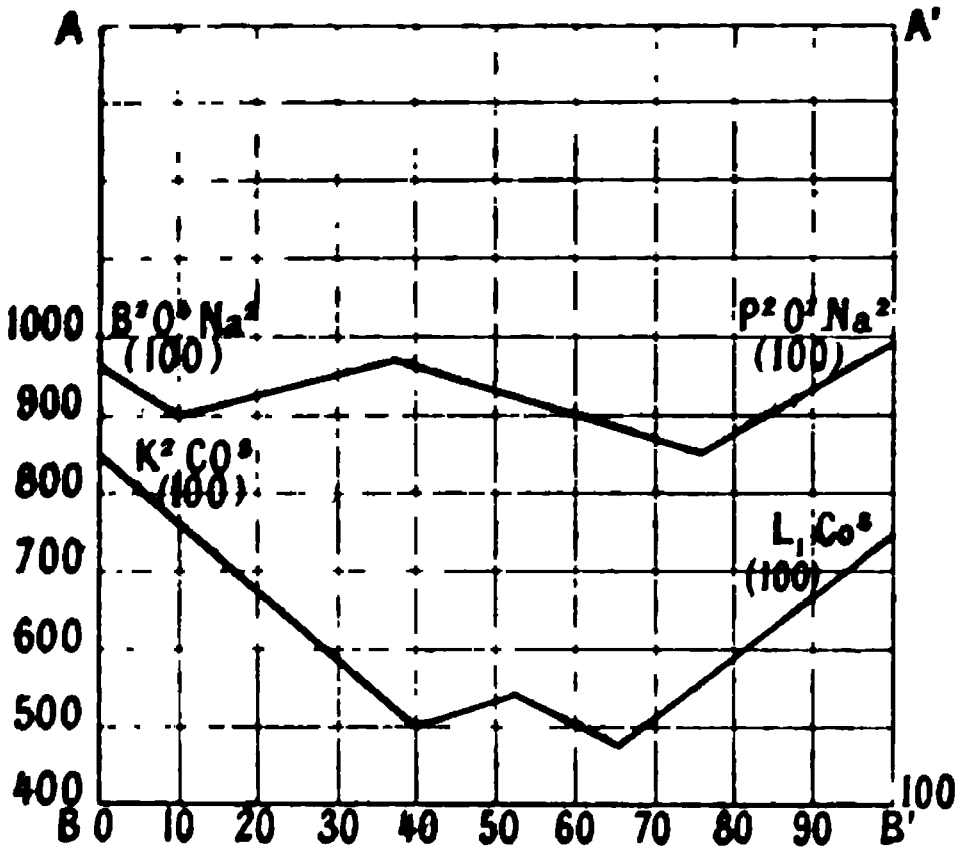


Fig. 47.

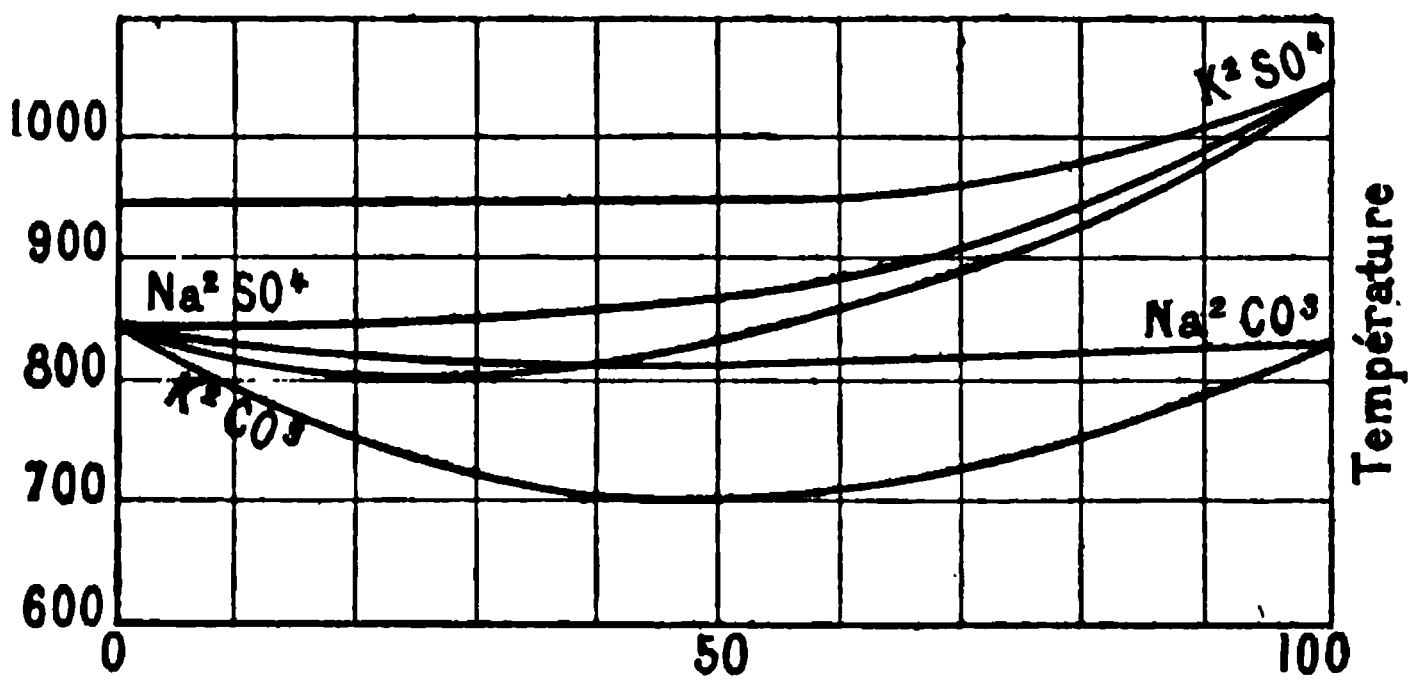


Fig. 48.

On retrouve un point eutechtique, dans les courbes de fusion de tous les mélanges salins ; quand les corps en fusion sont susceptibles de

donner des combinaisons doubles, il existe plusieurs points eutechtiques coïncidant avec les maxima de fusibilité. Nous donnons, dans le graphique de la figure 47, deux courbes dans ce cas : la courbe du haut correspond au borate de sodium, et au phosphate disodique qui sont susceptibles de se combiner pour donner un composé double, le borophosphate de soude ; la courbe du bas correspond à un mélange de carbonate de potasse et de carbonate de lithine qui en se combinant donnent du carbonate double bien défini CO^3KLi.

Quand les sels considérés sont isomorphes, la courbe de solubilité ne présente aucun point anguleux et tend sensiblement à se confondre avec une droite. Le graphique de la figure 48 représente, en haut, la courbe de fusibilité du mélange de chromate neutre de potasse et de sulfate de potasse ; en bas, de sulfate de sodium et de carbonate de sodium.

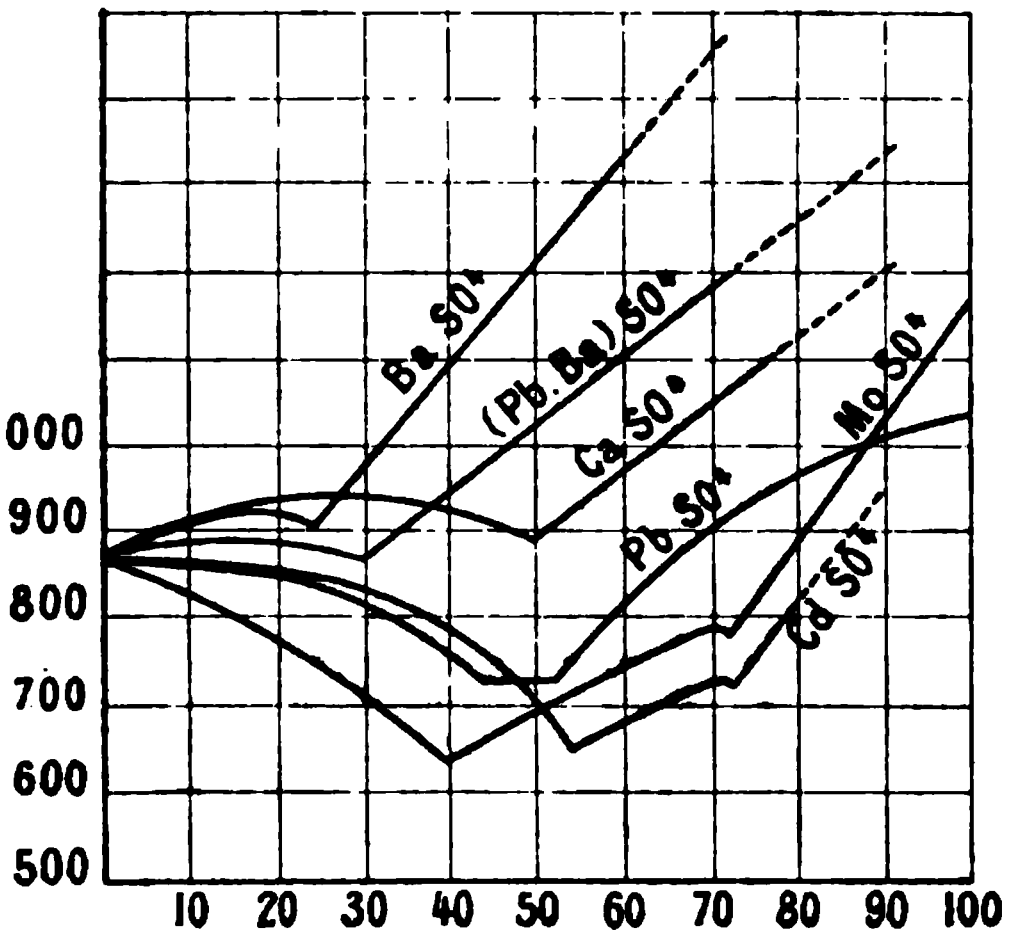


Fig. 49.

Enfin, quand deux sels donnent une combinaison isomorphe avec l'un d'eux, la courbe prend l'allure de celle representée dans le graphique de la figure.

On voit que les courbes figuratives se composent d'un segment curviligne correspondant au mélange isomorphe, et d'une droite raccordée soit à angle vif, soit au moyen d'un autre segment (fig. 49).

Alliages. — Les métaux acquièrent en se combinant les uns aux autres, des propriétés nouvelles et précieuses. Celles-ci ne proviennent pas du simple mélange de deux ou de plusieurs métaux, mais de l'existence de vraies combinaisons, qui fait des alliages des individus nouveaux. L'étude de ces métaux nouveaux est des plus instructives. L'étude de leur fusibilité a conduit, notamment, différents auteurs à des résultats qu'il est nécessaire de connaître. On peut considérer un alliage comme étant composé d'un solvant, le métal principal, et, d'autre part, d'un corps dissous. L'étude de la courbe de solubilité de ce

dernier corps nous indique l'existence de composés chimiques définis dans la plupart des alliages. D'abord, comme dans le cas des solutions salines, nous rencontrons ici l'existence d'un *point eutechtique*. Considérons un alliage de zinc et d'aluminium, et représentons graphiquement la courbe de solubilité d'un tel alliage, en partant, à l'origine, du zinc pur, fondant à 433°, pour aboutir à l'aluminium pur fondant à 650° ; portons les températures sur l'axe des y, et sur l'axe des x, les pour cent (p. o/o) d'aluminium (fig. 50). La courbe commence au point A

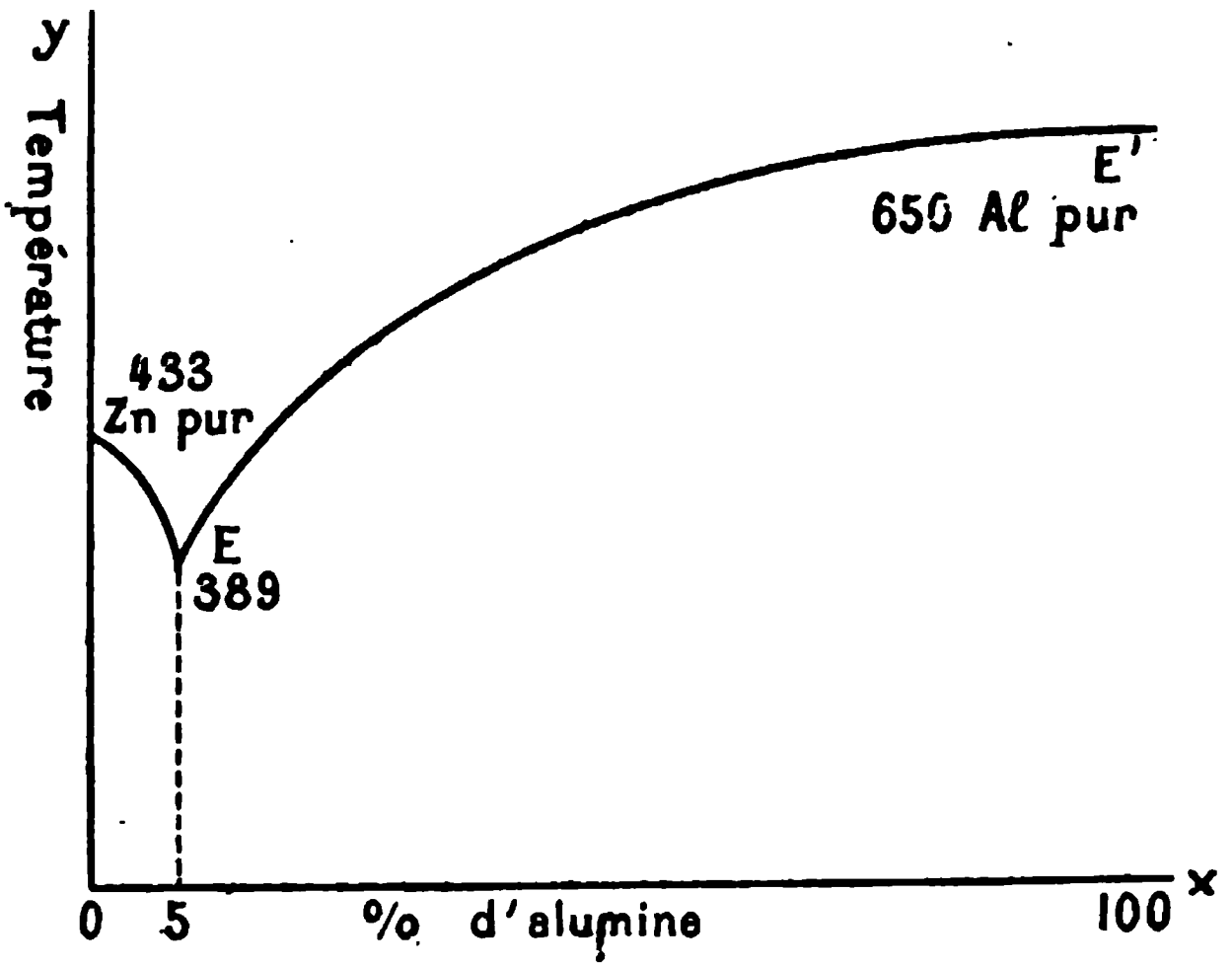


Fig. 50.

à 433°, puis, à mesuré que nous ajoutons les quantités croissantes d'aluminium, c'est-à-dire que nous formons des alliages de moins en moins riches en zinc jusqu'à n'avoir que de l'aluminium pur, on constate : au début, la règle générale de fusibilité est satisfaite, et de petites additions d'aluminium, abaissent le point de fusion du mélange ; on arrive ainsi jusqu'à 389° point qui est atteint pour un mélange de :

Zinc.	95 parties
Aluminium . . .	5 —

Puis, à partir de là, toute nouvelle addition d'aluminium n'a d'autre effet que de faire remonter la température et la courbe à l'allure générale de la figure. Le point E est ici le point eutechtique. Si l'on opère avec des métaux aptes à donner plusieurs alliages définis, la

courbe de fusibilité présente, outre le point eutechtique, d'autres angles ; c'est le cas de l'alliage du bismuth et du cuivre dont le graphique de la figure 51 donne l'allure générale ; le point E' correspond à un alliage défini.

On connaît des alliages ou des mélanges de métaux formant un mélange si homogène que leur courbe de solubilité est une droite ; c'est le cas des métaux isomorphes ; c'est le cas du bismuth et de l'antimoine.

Le phénomène de liquation appartient au même ordre d'idées. Il n'y a que les combinaisons définies, ou les alliages eutechtiques qui n'aient pas de point de liquation.

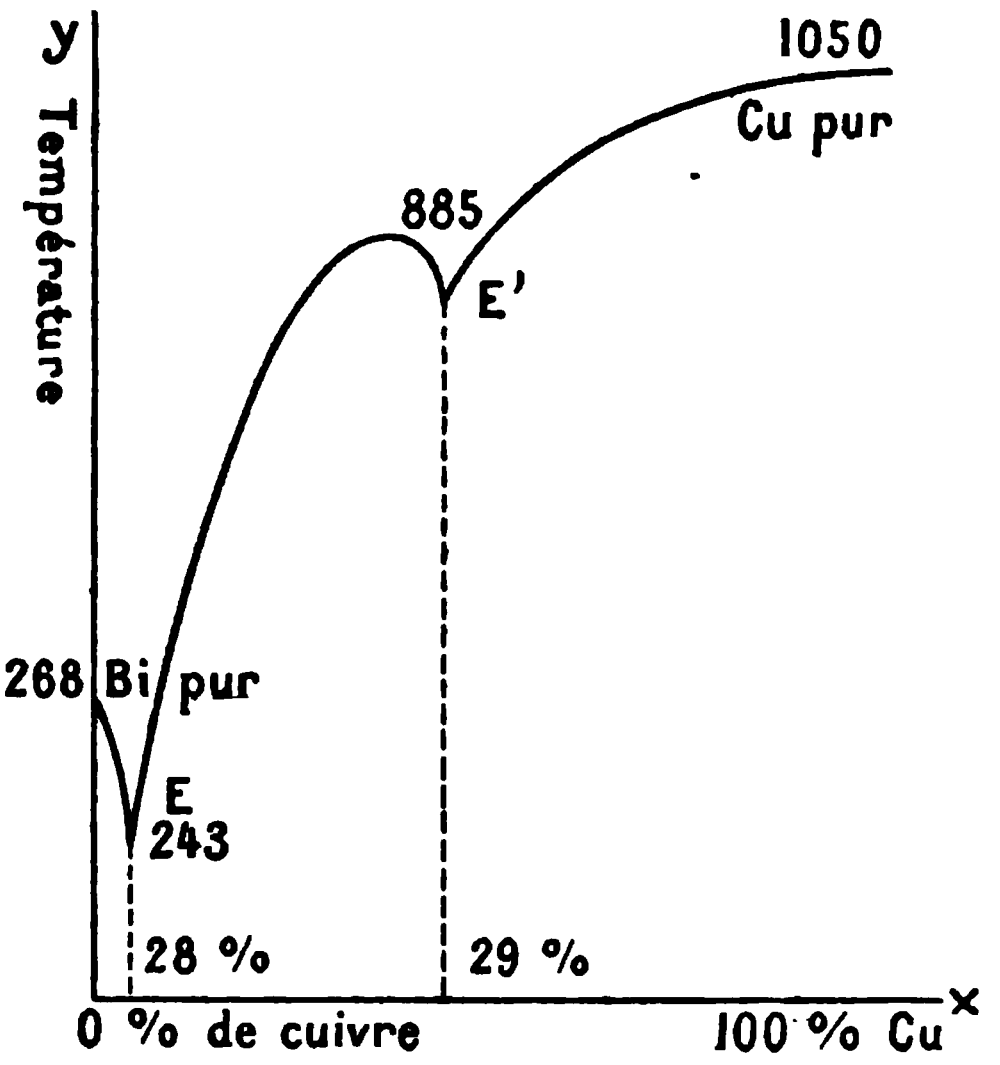


Fig. 51.

Solidification des solutions. — Quand on dissout une substance étrangère dans un liquide, son point de solidification est abaissé ; dans ce cas, au moment de la solidification, c'est le solvant pur qui se solidifie le premier. C'est ainsi que de l'eau, renfermant une substance étrangère, en dissolution, ne se congèle plus à zéro degré, mais à une température au-dessous, et qui varie avec la proportion de substance étrangère. Ce cas est régi par la loi dite DE BLAGDEN.

BLAGDEN avait démontré en 1788, qu'un grand nombre de corps solubles dans l'eau produisent, en se dissolvant, un abaissement du point de congélation de ce liquide, abaissement proportionnel à la quantité de corps dissous, dans un même volume d'eau ; nous verrons cette loi ailleurs, dans l'étude théorique des solutions. DESPRETZ et ROSETTI ont confirmé ultérieurement ce fait qui a été définitivement mis au point par de COPPET, GUTHRIE et RAOULT.

On définit exactement le point de solidification d'une solution, comme étant la température à laquelle la solution est en équilibre avec le solvant à l'état solide. A cette température on peut le mélanger avec

du solvant solide sans rompre l'équilibre en aucune façon. Il n'y a ni fusion, ni solidification de part ou d'autre.

Considérons une solution saline dans l'eau, de l'azotate de potassium par exemple.

Soit P le poids de substance saline dissoute. Au début $P = o$, le point de congélation sera identique à celui de la congélation de l'eau pure, c'est-à-dire à zéro degré.

Introduisons maintenant du sel, en faisant croître P, et en conservant le même volume d'eau comme solvant. On constate expérimentalement que, conformément à ce qui précède, le point de solidification est abaissé, et qu'il l'est d'autant plus que la quantité d'azotate de potassium dissous est plus forte.

On entend par point de solidification dans ce qui précède et dans ce qui qui suit, le point de congélation commençant. Pour déterminer celui-ci, on laisse la température s'abaisser jusqu'au moment où l'on présume que l'on est au-dessous de ce point de congélation, et alors on amorce la congélation avec une parcelle de glace. Si l'on a eu soin d'introduire un thermomètre dans la masse, il remonte et se fixe à un point qui est celui de la température de congélation de la solution et ce point est d'autant plus exact que la quantité de glace formée est plus faible. On concoit, en effet, que la glace qui se forme, modifie la concentration de la solution, car elle est pure. Les phénomènes de congélation des dissolutions sont bien différents si on les étudie sur une solution saturée, ou sur une solution très étendue. Prenons deux solutions de chlorure de sodium, l'une très concentrée, l'autre très étendue, et refroidissons-les très énergiquement.

Solution concentrée. — Si l'on en abaisse suffisamment la température, il arrive un moment où il se forme des cristaux de glace ; ceux-ci sont formés, non pas du solvant pur, mais d'un hydrate de chlorure de sodium renfermant une molécule d'eau ; en poursuivant l'abaissement de température, nous arrivons à — 22° en formant de la glace renfermant toujours plus ou moins de chlorure de sodium dissous ; à — 22° il reste un mélange formé de $NaCl + 10H^2O$, qui, refroidi, est susceptible de se prendre totalement en masse.

Solution diluée. — Si l'on abaisse suffisamment la température, il arrive un moment où il se fait des cristaux de glace ; ceux ci sont formés du solvant pur, et tout se passe comme si, à cette température, là solution était saturée, non plus de sel, mais de solvant ; ce qui fait que la solution se concentre à mesure que l'on en abaisse la température, et que le solvant se solidifie. A — 22°, nous nous trou-

vons absolument au même point que dans le cas précédent, tout refroidissement supplémentaire détermine la congélation totale de la masse.

On avait admis pendant longtemps, à cette température de — 22°, l'existence d'une combinaison particulière, à laquelle M. GUTHRIE avait donné le nom *cryohydrate*. Cet hydrate aurait été solide à — 22°. L'hypothèse de cryohydrate, étendue aux autres solutions salines pendant quelque temps, est aujourd'hui abandonnée, et remplacée par des considérations basées sur l'examen des courbes de solubilité.

Supposons deux axes de coordonnées rectangulaires, et construisons une courbe de solubilité telle que celle de la figure 52, en portant sur l'axe y le poids du corps dissous dans 100 gr. de solvant, et supposons que nous ayons affaire à l'un de ces corps dont la solubilité croît avec la température; sur l'axe de x nous portons les températures en valeurs absolues. La courbe de solubilité a alors la forme de la courbe S, soit un point M de cette courbe, PM, représente le poids du corps dissous à la température P_0 dans 100 grammes du solvant. Un point M' pris en dessous de la courbe, représente une solution où il y a moins de corps qu'elle n'enpeut dissoudre à sa saturation. Donc, si la courbe S représente des solutions saturées, tout point M' pris au-dessous de cette courbe représente une solution ordinaire, non saturée et tout point M'' pris au-dessus de la courbe, une solution sursaturée.

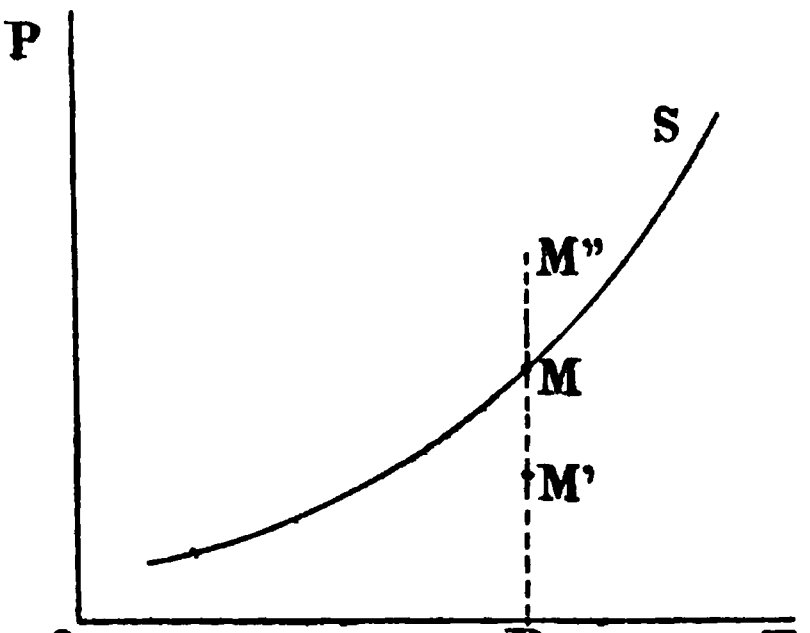


Fig. 52.

Traçons maintenant dans le même axe de coordonnée, une courbe de congélation. Si nous considérons une solution à concentration croissante, la congélation a lieu, au début de 273° T. Au fur et à mesure que l'on ajoute du sel, c'est-à-dire que T augmente, le point de congélation va en baissant. On a donc une courbe s'élevant toujours, tout en allant vers le zéro absolu, et dont l'allure générale doit être analogue à celle de la courbe C. Les points au-dessous de C représentent une solution saline, à température basse, mais insuffisamment basse, cependant, pour qu'elle se congèle et ne contenant pas suffisamment de sel.

C'est une solution surfondue. Un point au-dessus de la courbe représente une solution renfermant plus de corps qu'il n'en faut pour qu'elle soit juste à son point de congélation ; elle n'est pas en surfusion. La courbe C partage dont le plan en deux régions aux propriétés distinctes.

Considérons maintenant l'ensemble des deux courbes ; on peut dire qu'étant donnée leur allure générale, elles doivent se couper, comme il est indiqué sur la figure 53. Soit E le point de jonction. Il est facile de voir, sur le graphique, qu'elles partagent de la sorte le plan en quatre régions distinctes. La région I est la région des solutions ordinaires ; la région II simultanément au-dessus des deux courbes ; elle correspond à des solutions normales par rapport à la courbe C, et à des solutions sursaturées par rapport à la courbe S. La région III opposée par le sommet à la région II est la région des solutions surfondues.

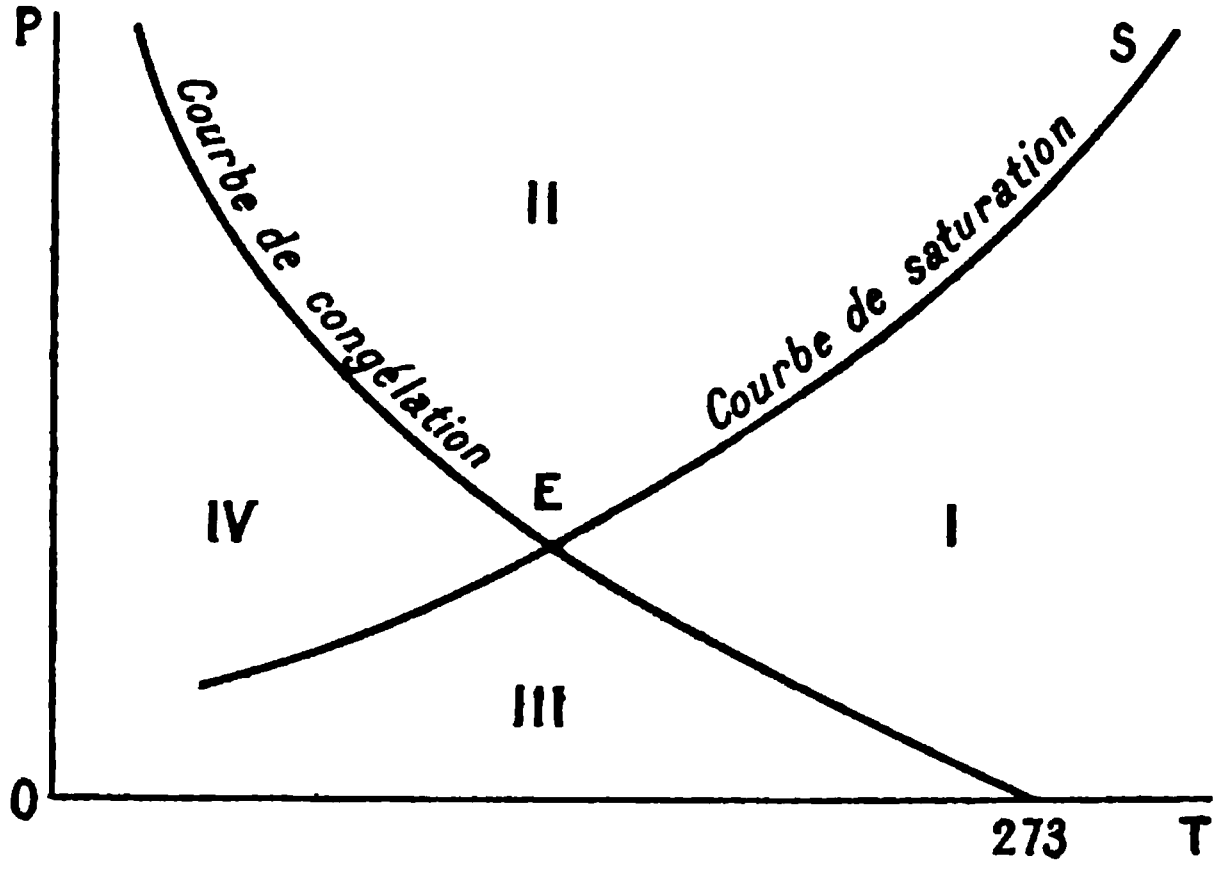


Fig. 53.

Quant à la région IV, c'est une région éminemment instable, car les solutions y sont à la fois sursaturées et surfondues. Elle est cependant réalisable avec certaines substances.

Cherchons maintenant les caractères particuliers à ces quatre régions :

Région I. — Si on y laisse tomber des fragments du corps, ils s'y dissolvent, et si on y laisse tomber de la glace, elle s'y dissout également. Cette région est donc caractérisée par cette double propriété de pouvoir dissoudre chacun des deux corps.

Région II. — Elle est sursaturée; aussi, si on y laisse tomber un fragment du corps, la sursaturation cesse immédiatement, et il s'y précipite du corps solide. Quant à la glace, elle s'y dissout.

Région III. — Le corps s'y dissout puisqu'on n'est pas dans la région de saturation ; si on y laisse tomber de la glace il y a congélation et la température monte jusqu'en C.

Région IV. — Elle est caractérisée par son instabilité ; une addition de glace ou du corps provoque une précipitation immédiate.

Considérons, maintenant, le point E de rencontre des deux courbes. Supposons que nous ayons une solution, et que nous l'amenions dans la région III, en la refroidissant, amorçons-là avec de la glace ; dans ces conditions P augmente, et tout en venant immédiatement sur la courbe de congélation nous la remontons. Nous arrivons ainsi au point d'intersection E et si la congélation continue, nous coupons la courbe S, et nous entrons dans la région sursaturée ; et si on amorce de nouveau, avec du corps dissous on en provoque la précipitation avec la glace, P diminue.

On voit également, que dans ces conditions, la solution ne peut demeurer dans la région métastable, ni dans la région surfondu. Donc forcément, on revient au point E, et on y demeure ; car pendant tout le reste du phénomène, on ne doit quitter ni la courbe C ni la courbe S; — T et P demeurant constants. Le point E, point le plus bas que l'on puisse atteindre dans ces conditions, est dit *point eutechtique*.

Nous avons déjà rencontré ce point eutechtique, et nous savons que pendant tout le temps qu'un mélange eutechtique se solidifie, sa température reste constante et sa concentration aussi. Un mélange eutechtique se comporte donc comme un corps pur. La cryoscopie, que nous verrons dans un prochain chapitre, est l'étude de la courbe C pendant les quelques degrés du début, alors que P et T sont faibles.

CHAPITRE X

PROPRIÉTÉS GÉNÉRALES DE LA MATIÈRE A L'ÉTAT SOLIDE CRISTALLOGRAPHIE ET ISOMORPHISME

La matière, sous l'état solide, a une forme propre, qui n'épouse pas, comme dans le cas des gaz et des liquides celle des vases qui la renferment ; les molécules y sont associées d'une façon plus ou moins symétrique, mais tout au moins durable. La cause qui maintient ces molécules unies à elles-mêmes, a reçu le nom de *cohésion*.

La cohésion ne doit pas être autre chose que l'attraction réciproque des molécules ; quelque chose sur lequel on n'a pas encore de connaissances bien approfondies ; on sait seulement que la cohésion n'a pas la même valeur dans toutes les directions ; c'est ce que met bien en évidence le *clivage*. Par suite de cette cohésion, c'est-à-dire de ce rapprochement durable des molécules, la matière considérée à l'état solide, jouit de la *dureté*. On donne ce nom, à la résistance qu'un corps oppose à l'action d'un outil tendant à entamer sa surface ; elle peut être appréciée de diverses façons ; tantôt avec une pointe d'acier trempé, tantôt avec une arête d'un cristal de dureté connue. On fait naître ainsi des *rayures* et c'est du plus ou du moins de facilité avec laquelle celles-ci sont obtenues, qu'on déduit la dureté.

Les minéralogistes ont établi une gamme de *dureté* ; c'est une série de pierres, prises de plus en plus dures, et auxquelles on attribue empiriquement, une dureté donnée. C'est la gamme dite de Mohs. Nous la donnons à titre d'exemple, dans le tableau suivant :

1. Talc	6. Ortose adulaire
2. Gypse	7. Quartz hyalin
3. Spath d'Islande	8. Topaze
4. Fluorine	9. Corindon
5. Apatite	10. Diamant.

Les deux premiers termes représentent des minéraux qui se rayent à l'ongle ; les numéros 3 à 5 sont rayés par une pointe d'acier ; la

dureté du numéro 6 surpasse un peu celle du verre à vitres. A partir de 7, les minéraux rayent nettement le verre. En essayant de rayer une substance avec des fragments aigus de ces types, si l'apatite est la première de la série qui puisse l'entamer on dira que sa dureté est de 5 ; si elle n'est que difficilement rayée par l'apatite, et aisément par l'orthose, sa dureté sera 5 et demi. Lorsqu'on veut déterminer avec une grande exactitude la dureté d'une substance, on fait usage d'instruments particuliers appelés des *scléromètres*, qui permettent de construire des courbes de dureté, correspondant à certaines faces des différentes espèces.

Les corps à l'état solide ne jouissent pas toujours d'une symétrie moléculaire ; on dit alors qu'on a affaire à des corps amorphes ou vitreux, tels sont : le verre, la gomme, la résine. Ces corps peuvent être réduits en poussière par pulvérisation avec plus de facilité souvent que les corps jouissant d'une symétrie moléculaire et qui sont cristallisés.

C'est en effet, une propriété générale des atomes et des molécules, de pouvoir s'orienter selon des axes de symétrie, sans perdre leur constitution intime et leur individualité.

Les molécules se groupent alors en solides géométriques, revêtant la forme extérieure de polyèdres, dont l'étude constitue la cristallographie optique. Malgré les apparences, l'étude de la cristallographie n'est pas comme on pourrait le croire, du domaine purement géométrique : en étudiant attentivement la matière sous cette forme cristalline, on remarque bien vite qu'elle est caractérisée par des propriétés physiques, pouvant utilement remplacer même les caractères géométriques, qui ne demeurent constants que suivant certaines directions et dans des systèmes bien déterminés. On reconnait ainsi que, en général, les droites menées par un même point, dans un corps cristallisé, jouissent de propriétés physiques différentes, tandis que deux droites parallèles menées par deux points quelconques sont identiques à ce point de vue. C'est pourquoi nous ne considérons, en chimie, les cristaux que comme un ensemble de molécules rangées autour d'un centre commun, et ayant une liberté variable de mouvement suivant la direction considérée.

D'autre part, on peut poser comme principe que, dans un corps cristallisé la répartition de particules matérielles, variable, en général, avec les directions considérées, est la même pour toutes les directions parallèles ; c'est-à-dire que les molécules dans les corps cristallisés, sont soumises à des actions d'élasticité, qui priment, comme importance, les questions de forme extérieure.

On admet que les corps cristallisés sont formés par un assemblage de molécules orientées, dont les centres de gravité occupent les nœuds d'un système de parallélipipèdes, et l'on conçoit qu'il puisse y avoir autant de variétés d'assemblages, c'est-à-dire de formes cristallines primitives, qu'il y aura de combinaisons admissibles pour la symétrie cristalline ; il en résulte une distribution homogène de la matière suivant des plans réticulaires parallèles, qui explique pourquoi un cristal tend toujours à se limiter au dehors par des plans qui, à un moment donné, réunissent les molécules qui sont toutes dans les mêmes conditions relativement au milieu ambiant ; de là vient qu'un cristal n'a pas, à proprement parler, de forme définie, mais seulement un ensemble de faces dont les directions seules sont invariables. Ceci revient à dire, que dans un cristal, on peut considérer un centre autour duquel la matière se trouve condensée suivant trois dimensions rectangulaires ; dans certains corps, la condensation est la même dans les trois directions ; on a alors des substances dans lesquelles la chaleur et la lumière (quand elles sont transparentes) se propagent tout à fait comme dans une sphère homogène ; au contraire, quand, dans un corps cristallisé, l'une des trois dimensions rectangulaires au moins, est différente des autres, la distribution élastique cesse d'être la même et la vitesse de propagation de la chaleur et de la lumière ne sont plus régulièrement, à partir du centre de figure, comme dans une sphère, mais comme dans un ellipsoïde.

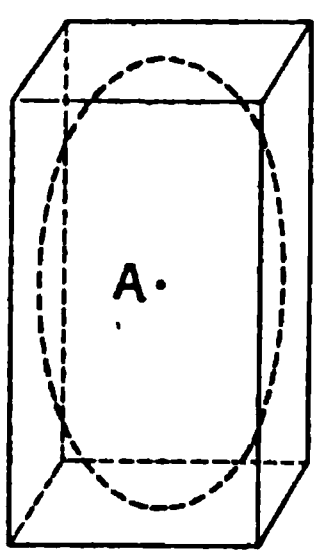


Fig. 54.

Supposons qu'on vienne à échauffer, par un moyen quelconque, un point A, très limité, d'un cristal non symétrique, prismatique par exemple, comme celui de la figure 54, recouvert au préalable de cire.

La chaleur se propagera librement dans la matière et viendra fondre la cire à la surface du cristal ; l'expérience montre qu'il se produit un cercle de fusion sur chaque plan de base, et des ellipses de fusion sur les quatre autres surfaces ; ce qui démontre bien que la propagation calorifique s'est effectuée dans le prisme suivant un ellipsoïde de révolution pour lequel les faces sont des plans sécants.

Quand un cristal possède ses trois dimensions rectangulaires inégales, il comporte un ellipsoïde de révolution aplatie, et sur les six faces, on pourra observer des ellipses de fusion semblables, deux à deux, aux extrémités d'un même axe.

De même, en faisant traverser à un faisceau lumineux convergent

polarisé, une plaque transparente taillée suivant certaines directions dans un cristal, on observe des phénomènes variant avec le système cristallin auquel appartient le cristal. Si la plaque a été obtenue en faisant une coupe normalement au grand axe d'un polyèdre-uniaxe, la lumière, regardée au microscope entre deux nicols croisés, sort comme dans le cas de la cire, selon une série de cercles concentriques alternativement clairs et obscurs, et de plus en plus serrés à mesure qu'on s'éloigne du centre, et auxquels on donne le nom d'*anneaux colorés*. Ces anneaux sont traversés par une ombre noire en forme de croix, comme l'indique la figure 55, et dont les branches sont parallèles aux deux sections principales des nicols. La forme exactement circulaire des anneaux s'explique facilement vu la symétrie qui règne autour de l'axe optique, et l'obscurité du centre est la conséquence forcée de l'absence de bi-réfringence dans la direction de l'axe.

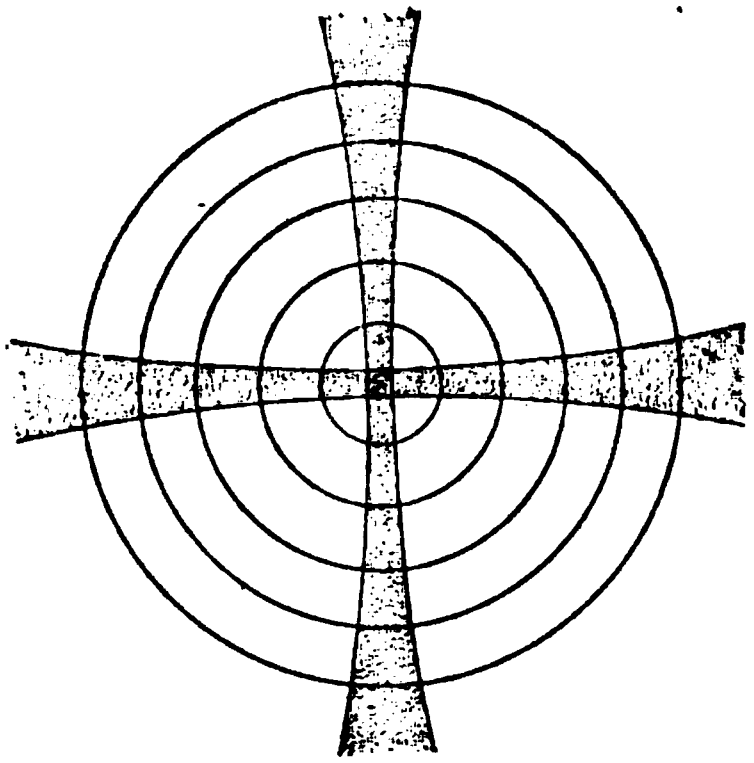


Fig. 55.

Entre les nicols parallèles, on observe une croix blanche traversant un système d'anneaux clairs, d'intensité constante, et d'anneaux obscurs dont l'intensité augmente depuis les branches de la croix, jusqu'à 45°.

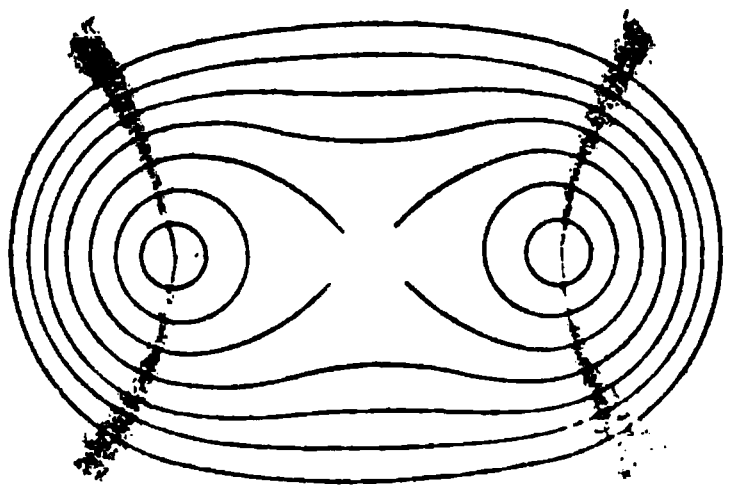


Fig. 56.

Si, dans des cristaux plus complexes que ceux à élipsoïdes de révolution, on s'arrange de façon à traiter une plaque transparente, dans une direction comprenant simultanément deux axes (lame bi-axe) et on y arrive en la taillant perpendiculairement à la bissectrice aiguë de l'angle des axes optiques, ce qui permet, quand cet angle n'est pas trop grand, de recevoir en même temps dans l'œil des rayons ayant cheminé suivant la direction des deux axes ; dans ces conditions, les apparences observées au microscope polarisant sont à deux centres et formeront une *lemniscate* brillamment colorée, portant deux branches d'hyperbole sombre (fig. 56).

Les principes qui précèdent sont la base même de la cristallographie physique, apte à nous donner des notions intéressantes sur la constitution, la symétrie et l'homogénéité des cristaux.

Les polyèdres en apparence les mieux définis géométriquement, peuvent, en effet, n'être que des agrégats très complexes de cristaux différents.

Pyroélectricité. — Les cristaux présentent une particularité remarquable au point de vue électrique ; non seulement ils dégagent de l'électricité comme tous les corps, lorsqu'on les frotte, mais il se développe pendant qu'on les chauffe, des électricités de nom contraire, aux deux extrémités, et l'on a remarqué que les extrémités positives pendant qu'on chauffe (pôles analogues), deviennent négatives (pôles opposés) au refroidissement. Cette propriété est très remarquable; elle a été l'objet d'un grand nombre d'intéressants travaux.

Cristallisation. — On dispose, en chimie, d'un certain nombre de procédés pour faire cristalliser les corps. On peut les grouper en quatre classes qui sont :

1° La fusion avec refroidissement consécutif. La fusion s'obtient comme d'habitude et il n'y a rien de particulier à dire à son sujet; quant au refroidissement il doit être lent.

On attend que la surface et les parois soient solidifiés. On perce alors deux trous dans la croûte extérieure et l'on fait écouler le liquide non encore solidifié. Il reste généralement des cristaux le long des parois. On fait dans tous les cours une expérience classique, à ce sujet, avec le soufre, qui donne de fort belles cristallisations.

2° On peut opérer par sublimation ; l'opération consiste à chauffer très faiblement un corps vers son point de vaporisation de façon à déterminer une sorte de distillation, et à condenser les vapeurs sur un corps froid.

L'opération doit être conduite lentement de façon que la matière ait le temps de se concréter en cristaux. L'opération se pratique couramment pour l'iode, l'arsenic, le camphre;

3° Par dissolution et refroidissement ; on dissout à chaud une matière qui est plus soluble dans ces conditions qu'à froid ; en refroidissant, elle cristallise, et en cristaux d'autant plus beaux que le refroidissement est plus lent.

Quand on fait cristalliser un corps en solution aqueuse, par exemple, on s'aperçoit bien vite que pour obtenir de beaux cristaux, c'est-à-dire des cristaux homogènes et de grande taille, il est indispensable que les conditions qui président à la cristallisation soient absolument

constantes. Si on agite le liquide, on obtient des cristaux de faible taille, généralement microscopiques, et souvent enchevêtrés les uns dans les autres de façon très irrégulière et absolument variable. On peut transformer peu à peu ces petits cristaux en cristaux mesurables par de simples variations de température ambiante, si le précipité est en contact avec un solvant susceptible d'en dissoudre de petites quantités ;

4° Par dissolution et évaporation ; on prépare une solution saturée froide d'une substance qu'on place dans un vase présentant une large surface à l'air libre ; par évaporation lente, la solution se concentre et abandonne bientôt des cristaux de plus en plus volumineux, de la substance dissoute. Une solution saturée froide d'alun de potasse, abandonnée à elle-même, perd lentement son eau par évaporation spontanée et il se dépose, grâce à cette action très lente, de fort beaux cristaux.

Un cristal peut se nourrir ; c'est-à-dire que si l'on vient à le suspendre librement au sein d'une solution saturée de sa propre substance, il s'accroît avec une extrême régularité et peut acquérir un volume considérable au bout d'un temps suffisant, qui est souvent de plusieurs années. Une autre propriété de l'état cristallin, qui vérifie les lois de symétrie que nous allons voir, réside en ce fait qu'un cristal dont un angle solide a été endommagé, un cristal blessé, comme on dit souvent, abandonné comme le cristal précédent dans une solution saturée de sa propre substance, s'accroît plus rapidement vers la partie lésée : il répare sa blessure.

Principes généraux de la cristallographie. — La cristallographie tout entière, repose sur un certain nombre de lois-principes, qu'il importe de connaître avant d'aborder l'étude des systèmes cristallins ; car seuls, ils permettent de discerner les systèmes fondamentaux, quand on examine l'une des innombrables espèces chimiques ; car les cristaux envahis par une multitude de facettes secondaires, n'ont que très rarement des faces primitives du système auquel ils appartiennent.

L'examen des cristaux obtenus par l'une des méthodes que nous venons de voir, permet de constater d'abord que *dans une espèce chimiquement donnée les angles des cristaux sont invariables* (**Premier principe**). Un cristal d'aragonite (carbonate de chaux), est toujours un rhomboèdre de 116°16′ ; tandis que l'angle que forment entre elles les faces du rhomboèdre du tellure est de 86°37′. Ces angles sont de la plus grande utilité pour établir l'identité d'une substance cristalline. La cristallographie tout entière consiste, dans l'étude géométrique des

cristaux dont elle cherche à ramener les formes innombrables à un petit nombre de types fondamentaux, dont elle les fait dériver par des lois de transformation simple.

Les seuls angles que l'on considère, sont les angles saillants; et chaque fois qu'on trouve sur un cristal un angle rentrant, on peut être certain qu'il est dû à une cause accidentelle, le plus souvent au groupement de plusieurs cristaux l'un contre l'autre. Dans quelques cas, des angles rentrants se produisent d'une façon régulière, et résultent de la pénétration de deux cristaux suivant des lois fixes. Cet ensemble de cristaux s'appelle une *macle*. Les macles ne sont pas de simples accidents de cristallisation ; elles obéissent à une loi de formation déterminée ; elles permettent souvent, de même que les formes cristallines plus simples, de reconnaître l'espèce de la substance, comme par exemple, pour la *staurotide* (silicate d'ammonium), qui se présente fréquemment en cristaux orthorhombiques, maclés à angles droits.

La notion de macle nous permet d'entrer ici, un peu plus avant dans la réalité ; nous avons admis jusqu'ici que dans les corps cristallisés, les molécules sont orientées de la même manière. Il est bien évident que c'est là un état de perfection qui n'est pas toujours réalisé, et fréquemment l'examen montre qu'un cristal est formé de parties différemment orientées.

Ces groupements obéissent à des lois déterminées, dont les macles nous offrent un exemple. On a reconnu que ces macles peuvent se former *soit par accolement de deux ou plusieurs cristaux*, *par pénétration* ou *entrecroisement* de portions cristallines plus ou moins enchevêtrées, et, enfin, par *groupements isomorphes*; le plus souvent, on remarque que deux individus sont accolés suivant un plan, qui est une face commune à tous les deux, et, de plus, une face de notation simple. Les macles tendent vers un perfectionnement de la symétrie cristalline.

On admet, en cristallographie, que tout cristal peut être placé au centre d'une sphère hypothétique; dans ces conditions, si l'on mène du centre de la sphère perpendiculairement à chacune des faces du cristal, une droite qui rencontre la sphère, on détermine au centre des angles qui permettent de calculer l'angle des faces cristallines secondaires, par les méthodes du calcul trigonométrique. On trouve les premiers éléments de ce calcul, par la mesure directe de l'incidence des principales faces, au moyen d'instruments de physique nommés goniomètres.

Il ne faudrait pas s'imaginer que les angles soient rigoureusement ce qu'ils devraient être d'après la loi ; celle-ci, comme toutes les lois physiques, d'ailleurs, ne doit être considérée que comme une loi limi-

tée, n'étant rigoureusement vérifiée que dans les cas de la pureté absolue de la substance ; condition que l'on ne rencontre pas en pratique, et dans les mesures d'angles on trouve de légères différences qui peuvent atteindre plusieurs minutes.

On remarque aussi que, dans tout cristal, un certain nombre de faces sont disposées en zones qu'on peut, par la pensée, faire tourner autour de l'axe idéal du cristal, dit axe de la zone, de façon qu'elles fassent avec lui un angle constant ; l'on peut ainsi poser comme principe que : *dans tout cristal, des facettes plus ou moins nombreuses se trouvent disposées en zones autour d'un axe convenablement choisi* ; **(Deuxième principe)**, et l'on peut facilement imaginer que par rotation, des facettes puissent être amenées à occuper successivement une même position dans l'espace. Ceci revient à dire, que dans les cristaux, existent des axes de symétrie, et qu'une face en zone autour d'un axe de symétrie coïncide, en pensée, avec une autre face qui lui est opposée par une rotation, dont la valeur angulaire dépend de la nature des axes de symétrie. On dit que l'axe est *binaire* quand l'angle de rotation qui lui correspond est de 180° ; *ternaire* pour une rotation de 120° ; *quaternaire* pour 90° ; *sénaire* pour 60°. Telles sont les quatre symétries à répétition qu'on observe sur les cristaux.

C'est grâce à cette loi de disposition, jointe à celle de la constance des angles que nous avons vue plus haut, que nous sommes capables d'identifier les cristaux d'une substance, malgré les différences d'aspect les plus considérables, dues au développement disproportionné et inégal, des faces.

Ces considérations ont amené les savants à grouper les formes cristallines en six systèmes, d'où l'on fait dériver toutes les autres formes cristallines sous lesquelles se présentent les innombrables espèces chimiques que l'on connaît. On a remarqué, en effet, que lorsque la *forme primitive* d'un système cristallin n'apparaît pas, dans un cristal, le fait est dû à ce que cette forme primitive, ce noyau, a subi des modifications, auxquelles on donne le nom de troncatures, et qui obéissent à une loi définie, dite LOI DE SYMÈTRIE : *Toutes les fois qu'un élément géométrique de la forme primitive, se modifie d'une certaine manière, tous les autres éléments géométriquement et physiquement identiques, se modifient de la même manière, soit quant au nombre des facettes, soit quant à leur disposition* **(Troisième principe).**

Il est des cas où ces formes dérivées, ces troncatures, se développent suffisamment pour qu'en se développant et qu'en se rejoignant, elles fassent disparaître tout vestige de la forme typique.

La troncature est une section naturelle, qui se produit pendant la cristallisation, sur les points où la forme type devrait avoir un angle solide, ou une arête dièdre ; ce n'est pas une section qui se produit sur un angle ou une arête faite, mais la matière ne se déposant pas en ces points, l'angle vif théorique, se trouve remplacé par une facette.

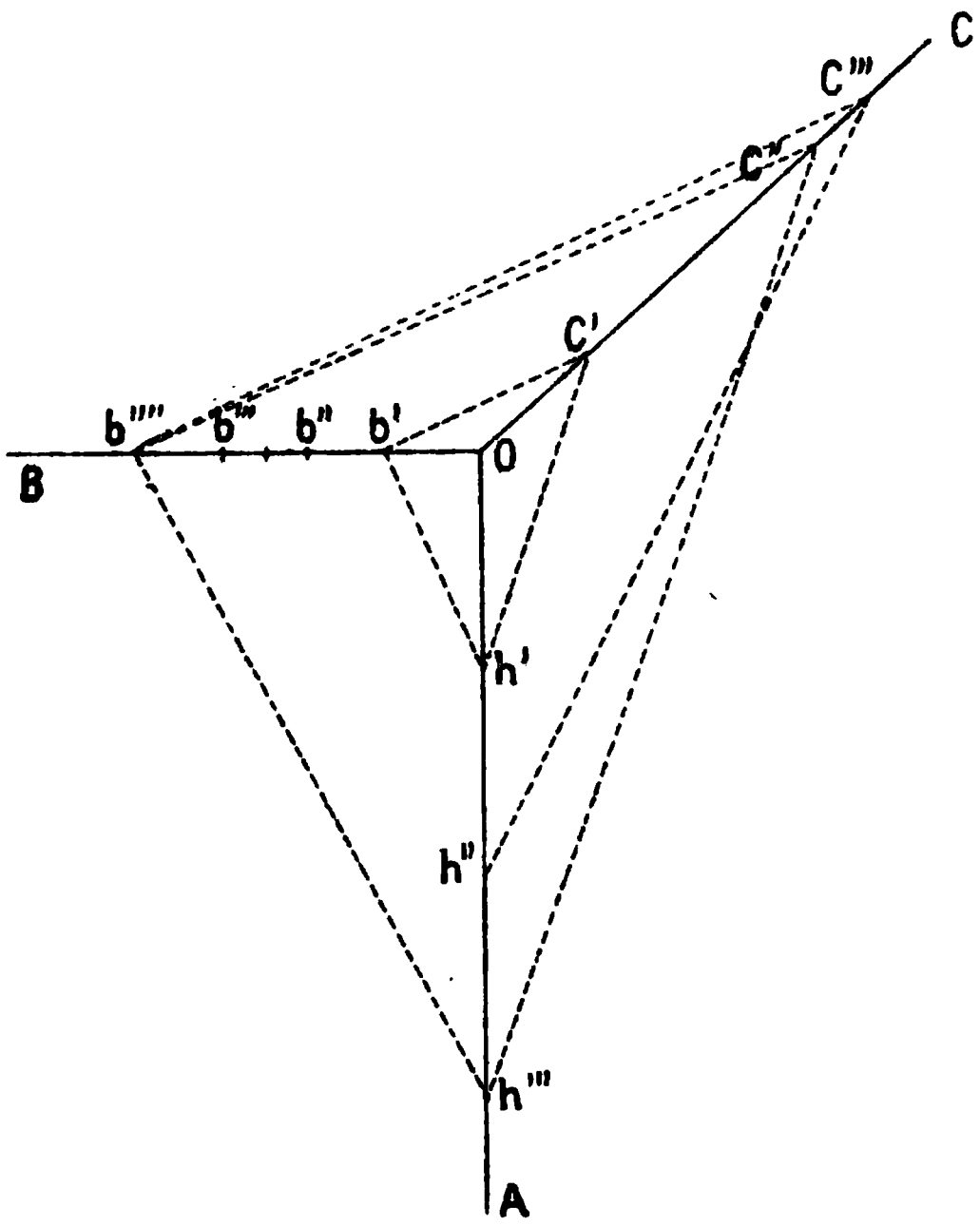


Fig. 57.

Ces facettes ne se font pas d'une manière quelconque pour chaque système cristallin ; elles obéissent à une loi déterminée, dite **loi des indices rationnels.** Leur mode de pénétration est le suivant : soit O le sommet d'un angle solide quelconque, et rapportons les faces du cristal à ces trois directions de l'espace, représentées ici par les arêtes AO.OC.OB, prises comme axes de coordonnées (fig. 57). L'équation du plan que forme une face quelconque est de la forme :

$$\frac{x}{m.a} + \frac{y}{nb} + \frac{z}{pc} = 1$$

a.b.c, étant des longueurs constantes, appelées *paramètres*, *m.n.p*, des nombres entiers.

Dans ces conditions, si une troncature vient à se produire, elle interceptera des longueurs paramétriques différentes Ob' $(=a)$, Oc' $(=b)$, Oh' $(=p)$, sur chacune des directions correspondantes.

Les axes de même ordre, ont mêmes paramètres. C'est ainsi que dans un cristal cubique, les trois paramètres sont égaux $Ob' = Oc' = Oh'$; et que, dans un cristal représentant un prisme, droit, à base carrée, on a deux paramètres égaux et un dissemblable, soit : $Ob' = Oc' \gtrless Oh'$.

Quelle que soit la valeur des paramètres et qu'ils soient égaux ou dissemblables, une troncature peut intercepter un nombre variable de distances paramétriques, sur chaque axe, pourvu que ces nombres soient entre eux en rapport simple, comme dans la troncature $C^3h^2b^4$.

On dit qu'un plan P, est un plan de symétrie d'un cristal, lorsque, à toute face du cristal, correspond une autre face non parallèle à celle-ci ayant la même inclinaison sur le plan P. On dit qu'une droite est un axe de symétrie d'ordre n, lorsque, par une rotation de $\frac{2\Pi}{n}$ autour de cette droite, une face quelconque devient parallèle à une autre face dans la situation primitive.

Systèmes cristallins. — En s'appuyant sur les considérations de symétrie qui précèdent, on a été amené à classer tous les cristaux connus en les rapportant à six formes primitives distinctes ; il y a, par suite, six systèmes cristallins qui se distinguent les uns des autres, soit

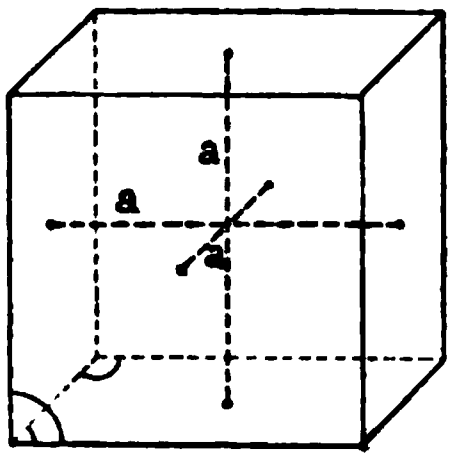


Fig. 58.

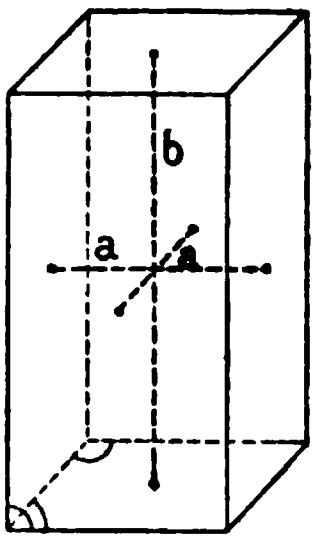


Fig. 59.

par le nombre, soit par la disposition de leurs axes. Tous les cristaux dérivent donc de la forme type du système ou noyau, par voie de troncature.

1^er^ système : système cubique (fig. 58). — C'est la forme fondamentale la plus riche en éléments de symétrie. Il est caractérisé par l'existence de trois axes à angles droits les uns sur les autres et identiques, il

a six faces ; huit angles solides semblables ; douze arêtes semblables, modifiables en même temps, par conséquent, et semblablement. Il a trois axes quaternaires, quatre axes ternaires, six axes binaires, et trois plans de symétrie principaux. La forme fondamentale est le cube.

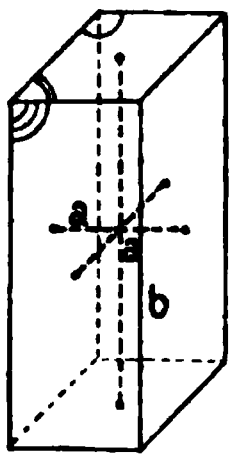


Fig. 60.

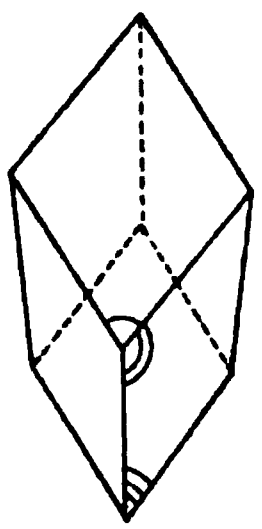


Fig. 61.

2e *système : système quadratique ou du prisme droit à base carrée* (fig. 59). — Il est caractérisé par trois axes rectangulaires, deux identiques, à symétrie binaire et le troisième différent, à symétrie quaternaire. Il a six faces, 2 carrées et 4 rectangles ; 8 angles solides, de même espèce, et semblablement modifiables simultanément ; douze arêtes, 8 de base, modifiables ensemble, et 4 perpendiculaires à celles-ci, et se transformant ensemble, selon leur loi propre.

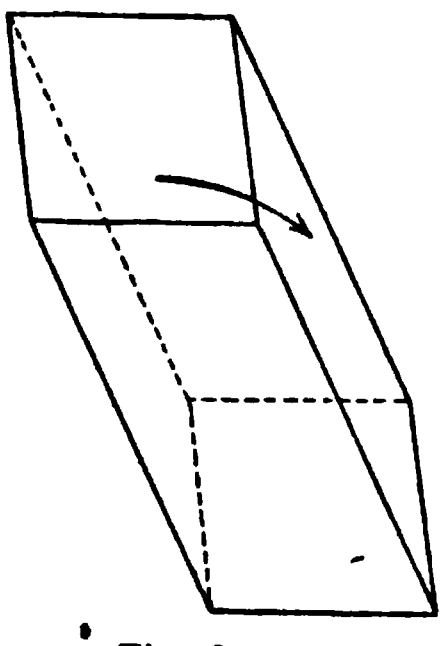


Fig. 62.

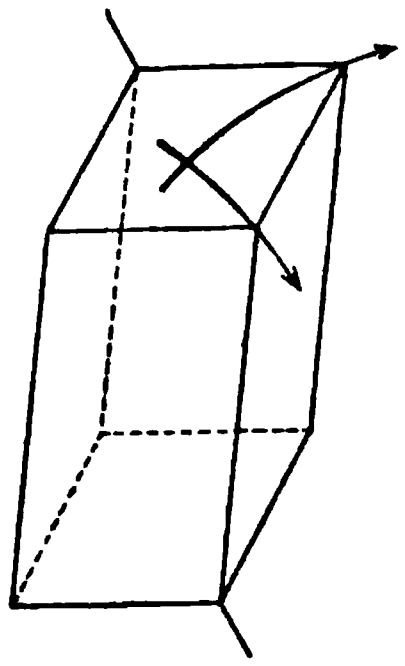


Fig. 63.

3e *système : système orthorhombique, ou du prisme droit à base rhombe* fig. 60). — Il est caractérisé par trois axes rectangulaires inégaux, correspondant à un ellipsoïde aplati de propagation. Six faces, 2 bases losanges et 4 rectangulaires ; 8 angles solides, 4 angles obtus et 4 angles aigus. Les angles de même espèce étant égaux et sem-

blablement modifiables. Douze arêtes, 8 arêtes de base *c* ; 2 limitant le dièdre aigu, 2 le dièdre obtus ; on peut introduire dans ce système trois séries de modifications différentes.

Le véritable noyau de ce système est un prisme droit,dont la base est un losange de soixante degrés ; si on accouple ensemble trois de ces parallélipipèdes, on obtient un prisme hexagonal régulier qu'on considère souvent comme la forme type du système.

4e système : rhomboédique hexagonal, ou rhomboédique (fig. 61). — Il est caractérisé par trois axes horizontaux à 120° les uns des autres et un axe vertical. On y distingue six faces rhombes égales ; 6 arêtes aiguës ou obtuses ; 6 arêtes obtuses ou aiguës, soit 12 arêtes cristallographiquement distinguées en 6 verticales et 6 latérales, ou en zig-zag 2 angles solides homogènes et 4 angles solides hétérogènes.

5e système : clinorhombique, ou monoclinique (fig. 62). — (On lui donne aussi le nom de système du prisme droit à base rhombe). Les arêtes sont inclinées sur la base, et forment trois espèces d'angles trièdres ; on a deux sortes d'arêtes ; les unes aiguës, les autres obtuses. Les quatre arêtes verticales ne sont égales que deux à deux.

6e système : anortique ou triclinique (fig. 63). — Il présente le maximum de dissymétrie : il penche d'arrière en avant, en même temps que de côté ; il est donc doublement oblique. Ses éléments de symétrie sont groupés par deux et se trouvent opposés ; le seul élément de symétrie est le centre.

Clivage. — C'est la propriété que possèdent quelques cristaux de s'exfolier suivant certaines directions. En général, quand on frappe un cristal ou qu'on cherche à enlever avec un instrument tranchant l'un de ses angles susceptible de modification, comme la théorie le prévoit, et ainsi que la cristallisation permet de le faire, on casse simplement et irrégulièrement le cristal, dont la structure intime paraît être homogène comme du verre.

Dans certains cas cependant, la substance s'exfolie par plans parallèles, en donnant la troncature demandée ; c'est le cas du gypse fer de lance et du mica, qui présentent ce phénomène à un très haut degré. On dit, dans ce cas, que la substance est clivable.

Le clivage ne peut être réalisé que selon quelques directions, et dans les autres sens, la plaque résiste, et casse comme du verre.

L'explication de cette propriété réside dans la structure intime propre des cristaux qui, d'après nos idées, sont constitués par des files de molécules intégrantes possédant la forme fondamentale du système.

Hémiédrie. — La loi de symétrie vue précédemment, exige que les éléments de même nature d'un cristal, se modifient en même temps et de la même façon.

Ceci va nous permettre de nous faire une idée plus nette que celle que nous avons jusqu'ici, de la formation des corps cristallisés. Il nous faut d'abord dire quelques mots de ce qu'on entend par réseau cristallographique. Nous admettrons, d'après ce qui précède, que les molécules complexes que nous venons de voir, sont orientées parallèlement entre elles dans un cristal, et de telle sorte que deux quelconques soient entourées de la même façon par les autres, c'est-à-dire que les centres de gravité de particules complexes, sont répartis dans l'espace de la même façon autour des centres de gravité de deux quelconques d'entre elles. Les centres de gravité jouissent de la propriété suivante : si on joint deux quelconques d'entre eux, et si on mène une droite égale et parallèle à la droite ainsi formée, par un troisième centre quelconque, son extrémité sera le centre de gravité d'une troisième particule. Il en résulte, que les centres de gravité coïncident avec les points d'intersection de trois systèmes de plans, les plans de chaque système étant parallèles et équidistants. L'ensemble de ces plans forme ce qu'on appelle un réseau, et les sommets de parallélipipèdes, qui forment ces plans, sont les *nœuds* du réseau.

Quelques formes cristallines, cependant, ne peuvent pas se déduire par troncature symétrique des formes primitives ; on est obligé, pour les en faire dériver, de ne pas tenir compte de tous les éléments de symétrie ; généralement, la moitié seulement des éléments ont obéi à la loi de symétrie. Tel est le cas du tétraèdre régulier qui dérive du cube ; celui-ci ayant ses huit angles solides identiques doit se modifier à la fois sur ses huit angles et donner, à la limite, un octaèdre. Mais pour parvenir au tétraèdre régulier, il se modifie seulement sur quatre angles, le résultat de ces troncatures alternantes est une forme limite qui n'a que quatre face au lieu de huit, c'est le plus simple des polyèdres : le tétraèdre régulier ; dans ce cas, et dans les cas analogues, on dit que la forme obtenue est une forme *hémièdre*, et qu'il y a *hémiédrie*.

On réserve le nom de tétraédrie au cas où la réduction ne laisse plus substituer que le quart du nombre des faces.

On a fait diverses hypothèses pour expliquer la génération des formes hémièdres ; l'une des plus séduisantes est celle de Bravais, qui repose sur la forme propre des molécules. Il admet que les corps cristallisés sont constitués d'éléments identiques dont les différentes par-

ties jouissent, en général, de propriétés différentes, et réparties dans l'espace de telle façon que chacun d'eux soit environné par les autres de même façon ; cet élément, qui se répète périodiquement peut être appelé une *particule complexe ;* pour Bravais, créateur de cette hypothèse sur la structure des corps cristallisés, cet élément n'était autre que la molécule chimique ; il faut même considérer cet élément comme formé par un assemblage de molécules. Un plan *réticulaire*, est un plan passant par trois nœuds.

Dans la genèse des corps cristallisés, les molécules chimiques se groupent en particules fondamentales, lesquelles se groupent de nouveau autour d'éléments de symétrie pour donner des particules complexes qui se répartissent dans l'espace, parallèlement et de façon que leurs centres de gravité coïncident avec les nœuds d'un réseau.

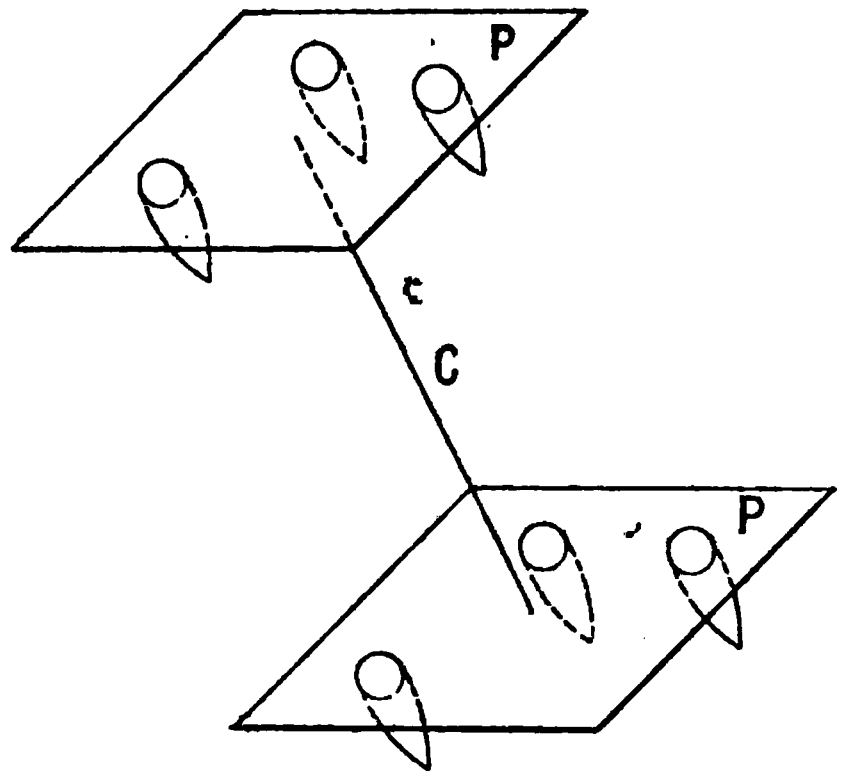


Fig. 64.

Pour expliquer le phénomène d'hémiédrie, il suffit de se rappeler que ce que nous venons de dire a été établi indépendamment de la forme propre des molécules, et en se rapportant à leur seul centre de gravité. Les molécules ont, toutefois, une forme propre ; et il est possible qu'en raison de cette forme, les conditions de cristallisation soient pour deux faces géométriquement symétriques. Si les molécules sont sphériques d'un côté, et pointues de l'autre, il est évident, si nous considérons deux faces d'un cristal P. P′ (fig. 64) ; que ces deux faces seront relativement au dehors, dans des conditions non identiques ; et il est évident que celle des faces qui présente au dehors le côté pointu des molécules doit agir différemment sur nos sens, que celles présentent leur face arrondie. D'après cette façon de voir, chaque face

qui d'un cristal aurait, cristallographiquement, son endroit et son envers. Ceci expliquerait pourquoi une partie des faces peut faire défaut.

Il est bien évident que cette dérogation à la loi de symétrie donne deux formes, l'une par les faces conservées et l'autre par les faces supprimées; lorsque, dans les deux polyèdres conjugués ainsi obtenus, les faces opposées par le centre sont parallèles deux à deux et qu'on peut superposer les deux solides, par une rotation convenable, l'hémiédrie est dite *parallèle* ; lorsque, au contraire, les mêmes faces sont inclinées, les solides restent néanmoins superposables, l'hémiédrie est dite inclinée ; enfin, lorsque les deux sortes d'hémiédrie sont réunies sur un même cristal de façon que, quoi qu'on fasse, la superposition ne puisse avoir lieu, l'hémiédrie s'appelle de l'*hémiédrie plagiaire*, Dans ce cas, les deux solides conjugués sont symétriques l'un de l'autre par rapport à un plan ; autrement dit, l'un est l'image virtuelle de l'autre dans un miroir plan.

Dimorphisme. — L'expérience montre que certains corps possèdent la propriété de pouvoir, lorsqu'on les place dans des conditions différentes, cristalliser dans deux systèmes différents, c'est-à-dire sous deux formes incompatibles. Cette propriété constitue le *dimorphisme*, et les corps qui la possèdent sont appelés des corps *dimorphes*. Ainsi le soufre, dissous dans le sulfure de carbone, donne, par évaporation à froid, des octaèdres *orthorhombiques* ; le soufre, fondu dans un creuset, cristallise, au moment de sa solidification vers 113°, en prismes *clinorhombiques*. Le carbonate de calcium nous présente un second exemple de dimorphisme; à froid, il cristallise en *rhomboèdres*, forme appartenant au système rhomboédrique ; à la température de 100°, il cristallise en prismes *orthorhombiques*. On donne le nom de corps polymorphes à ceux qui peuvent cristalliser dans plus de deux systèmes : ils sont très rares. Le bioxyde de titane en est un exemple connu.

Isomorphisme. — Deux corps cristallisant dans le même système, sont dits isomorphes s'ils peuvent, en outre, cristalliser ensemble en toutes proportions.

Mitscherlich, en 1819, fut un des premiers à soumettre les cristaux à des mesures exactes ; et il est arrivé à montrer, à la suite de comparaisons, que les corps ayant la même constitution chimique, cristallisent généralement dans le même système, ce qui lui a permis de formuler la règle suivante, qui porte son nom : *Toutes les fois que deux substances cristallisent isomorphiquement, elles doivent avoir des formules chimiques semblables.*

Le vague de cette règle est voulu ; la question de l'isomorphisme est loin d'être une question simple ; il y a des corps plus ou moins isomorphes. Les corps dont l'isomorphisme est le plus complet sont les aluns, et l'on peut répéter sur eux diverses expérienees telles que la réparation des blessures de cristaux, et obtenir des cristaux complexes, recouverts de couches successives de divers aluns ; en portant successivement un cristal d'alun ordinaire dans des solutions d'aluns divers, il continue à s'accroître comme dans sa propre solution.

Les diverses solutions d'aluns se comportent, vis-à-vis de l'un d'eux, comme si elles étaient identiques.

La règle de MITSCHERLICH est simplement générale ; elle n'est pas absolue, mais elle suffit pour que, si l'on vient à rencontrer deux corps isomorphes, ne possédant pas la même formule chimique, on soit amené à se demander s'il n'y a pas lieu à rectification de l'une de celles-ci. Cette loi prévient ; à ce titre, elle peut rendre de grands services dans la détermination des formules chimiques.

C'est ainsi que l'isomorphisme bien constaté, entre le fluorure double d'hyponiobium et de potassium et le fluotatanlate de potassium, conduisit MARIGNAC à de nouvelles recherches analytiques ; elles démontrèrent que l'hyponiobium de ROSE, contient de l'oxygène ; qu'il est formé d'un atome de niobium et d'un atome d'oxygène, et que le fluorure double doit s'écrire : $NbOF^5K^2,H^2O$. C'est aussi en raison de l'isomorphisme observé entre le vanadate et l'opalite, que M. Roscœ fut amené, à la suite de ses beaux travaux, à changer le poids atomique du vanadium, et à attribuer à l'acide vanadique la formule typique de l'acide phosphorique. L'ancien vanadium de BERZÉLIUS, contient de l'oxygène, comme l'hyponiobium de ROSE ; il correspond à la formule V^2O^2. La vanadite, au lieu d'être $(VO^3PbO)^3.PbCl^2$, devient, grâce à cette modification, $(V^2O^5)^3\ (PbO)^9$, $PbCl^2$, comparable à la pyromorphite $(P^2O^5)^3\ (PbO)^9\ PbCl^2$.

Pour se servir de cette règle, il faut partir d'un corps déterminé, auquel on donne une formule convenablement choisie et vérifiée. Ainsi, si l'on part du carbonate de calcium, auquel on donne une formule déterminée par des considérations particulières, soit $CaCO^3$; tous les carbonates qui lui sont isomorphes doivent avoir une formule analogue, et les poids atomiques des éléments constitutifs différents, devront tous être choisis de telle sorte, que les formules des composés correspondants appartiennent au même type.

Cette façon de comprendre la loi, permet la détermination des poids atomiques et moléculaires de certains corps. C'est ainsi qu'on peut

déterminer le poids atomique du strontium en comparant son carbonate à celui du calcium ; ceux du magnésium et du nickel, en comparant leur sulfate hydraté au sulfate de zinc hydraté ; du soufre et du silicium, par comparaison avec les manganates isomorphes ; du chlore, de la comparaison des chlorates et permanganates. En général, les poids atomiques ainsi déterminés concordent avec ceux déduits de la loi de DULONG et PETIT et de l'hypothèse d'AVOGADRO, mais il faut se souvenir que l'application de cette loi réclame une grande prudence et beaucoup de tact, si l'on veut éviter de graves mécomptes.

Il y a quelques exceptions cependant ; ainsi, le sulfate de potassium est isomorphe du sulfate d'ammonium, et cependant, dans la formule de ce dernier on voit apparaître cinq atomes là où il n'y en a qu'un dans le sulfate de potassium ; mais il est bon de remarquer cependant que cette objection ne va pas directement à l'encontre de la loi ; nous avons vu, ailleurs, qu'il serait très possible que les atomes que nous considérons comme simples, fussent complexes, et rien ne prouve que la loi n'ait pas raison ici ; il se pourrait faire que l'avertissement donné là trouve un jour son explication dans l'isolement du métal ammonium, fait important s'il en est, car l'isolement de ce métal radical composé, ouvrirait un champ nouveau aux investigations de la science. De même le permanganate de baryum, est isomorphe du permanganate de sodium ; ils ont cependant des formules différentes et connues avec exactitude : $Ba(MnO^4)^2$ et $NaMnO^4$. Il y a là une anomalie inexplicable dans l'état actuel de nos connaissances. Mais il faut bien définir ce que l'on doit entendre par *isomorphie* et *corps isomorphes* et se souvenir que ces termes ne s'appliquent qu'aux substances susceptibles de cristalliser ensemble en toutes proportions ou de se superposer par couches.

A côté des corps isomorphes, il faut considérer les corps *isomorphants*. On réserve cette dénomination aux corps qui sont isomorphes pour tous ou presque tous leurs sels. Ainsi, le magnésium, le zinc et le nickel, peuvent se substituer les uns les autres, non seulement dans leurs sulfates, mais encore dans les azotates, phosphates, carbonates, etc. C'est le métal et non le radical acide, qui provoque l'isomorphisme ; on dit que le métal est isomorphant.

CHAPITRE XI

TRANSFORMATIONS THERMOCHIMIQUES

L'énergie chimique est de toutes les formes de l'énergie, celle que nous connaissons le moins bien, car elle ne peut être mesurée directement ; mais on sait, qu'elle peut être transformée en chaleur, et c'est l'un des moyens qui nous permet d'obtenir des indications sur elle.

Ainsi, on admet que lorsque deux substances, *ab*, et *cd*, entrent en réaction et donnent naissance aux combinaisons *ac* et *b d*, il se produit une meilleure satisfaction des affinités atomiques et que, généralement, le changement éprouvé par le système correspond à une perte d'énergie potentielle. La thermochimie a pour objet de rechercher les cas où cette énergie apparaît sous la forme de chaleur ; c'est la science des phénomènes thermiques, produits par des phénomènes chimiques.

Ceci revient à dire qu'un élément libre, renferme une certaine quantité d'énergie, et que les éléments combinés ne sont plus dans le même état que les éléments libres ; et en particulier, ce que nous appellerons tout à l'heure la chaleur de formation d'un composé, apparaît égale à la différence, entre la somme des énergies des composants et l'énergie du composé.

Dans toute réaction chimique intervient, d'une manière constante, une transformation thermique dont il est très intéressant de tenir compte. Le cas avait d'abord été constaté par Lavoisier ; ultérieurement, il a fait l'objet d'importants travaux de Favre et Silbermann ; puis la question a été reprise et mise au point, peut-on presque dire, par les beaux travaux de Berthelot, en France, et de Thomsen, à l'étranger. La lutte est restée confinée entre ces deux savants depuis un demi-siècle, et les ennemis (les envieux!) de M. Berthelot, lui ont fait un grief très grave, d'essayer, prétendaient-ils, d'étouffer les travaux de Thomsen ; en réalité ils ont coopéré tous les deux à l'établissement définitif des méthodes thermochimiques, et si M. Berthelot a eu un tort, c'est d'avoir eu une trop grande confiance dans la thermochimie, et

les lois qu'il a formulées. Mais elles ont été la cause de tant de travaux remarquables et de tant de progrès surprenant, qu'on serait mal venu de le lui reprocher.

Les réactions énergiques se passent toujours avec un grand dégagement de chaleur, c'est le cas de l'action des bases sur les acides ; les réactions moins énergiques, dégagent moins de chaleur : action des sels l'un sur l'autre ; et il est des cas où une réaction emprunte de la chaleur aux corps qui l'environnent. On admet d'une manière générale, que toute réaction chimique, correspondant à une perte d'énergie potentielle, dégage de la chaleur ; et une réaction dégageant de la chaleur est dite *exothermique*. S'il y a, au contraire, absorption de chaleur (par suite de circonstances accessoires que nous étudierons), la réaction est dite *endothermique*.

On avait remarqué autrefois, que la quantité de chaleur mise en jeu dans une réaction dépend de l'intensité de la réaction, et l'on avait cru pouvoir déterminer l'affinité chimique des corps réagissant, en mesurant la chaleur dégagée dans leur action réciproque ; mais ce point de vue spécial, auquel nous devons de magnifiques travaux, a été complètement abandonné depuis quelques années, à mesure que nos connaissances sur la théorie chimique des réactions se sont perfectionnées.

En effet, si l'affinité chimique devait être mesurée par un dégagement de chaleur, on se trouverait fort embarrassé pour expliquer pourquoi certaines réactions se passent avec absorption de chaleur, ce qui équivaudrait à une affinité chimique négative, et on ne saurait concevoir, dans ce cas, qu'il y ait une réaction. Il est vrai, qu'en faisant intervenir les chaleurs de phénomènes physiques dépendant de façon plus ou moins déterminée et arbitraire, il est possible d'expliquer ces exceptions ; mais ces explications sont tellement laborieuses, qu'on a reconnu qu'il valait mieux abandonner totalement le principe thermique de l'affinité, et se contenter de constater que, généralement, il y a corrélation entre l'intensité d'une réaction et la quantité de chaleur qu'elle dégage ; en continuant à admettre comme vrai qu'un système est d'autant plus stable, toutes choses égales d'ailleurs, qu'il a perdu une fraction de son énergie plus considérable. En outre, cette conclusion ne serait exacte que si on opérait sur des atomes *préalablement isolés* ; or, cette condition ne peut être remplie entièrement. Faisons agir du gaz hydrogène sur du gaz chlore ; il se fait du gaz chlorhydrique, mais il a fallu, pour cela, dédoubler les molécules H^2 et Cl^2 en leurs atomes constituants, et l'effet thermique observé dans la combi-

naison, devrait, logiquement, être augmenté de toute la quantité de chaleur nécessaire à la décomposition d'une molécule de chlore, et d'une molécule d'hydrogène.

Cette remarque est générale, et s'applique à toutes les réactions thermochimiques. Il faut ensuite noter tous les effets secondaires qui environnent une réaction, et notamment la mise en disponibilité d'une certaine quantité d'énergie cinétique moléculaire, quand se produit une diminution du nombre des molécules. Nous n'avons donc la mesure des affinités, qu'avec une approximation qu'on ne saurait estimer.

La quantité de chaleur dégagée par une réaction chimique est ordinairement parfaitement définie *a priori* et, toujours facile à mesurer exactement ; d'après BERTHELOT, elle mesure *la somme des travaux chimiqnes et physiques accomplis dans cette réaction, et se trouve être équivalente à la somme des travaux qu'il faudrait accomplir pour ramener le système dans son état primitif*. Un gramme d'étain, dissous dans de l'acide chlorhydrique, dégagera toujours la même quantité de chaleur dans les mêmes conditions. Mais, si les conditions de l'action viennent à varier, l'effet thermique variera également. Il est donc nécessaire de pouvoir affirmer, que dans les mêmes conditions, l'effet thermique est le même. Si l'on fait agir sur du zinc de l'acide sulfurique à différents degrés de concentration, on obtient des réactions différentes ; l'acide très concentré donne du sulfate de zinc et de l'anhydride sulfureux ; l'acide étendu, donne du sulfate de zinc et de l'hydrogène.

Ces deux réactions, quoique se passant entre mêmes corps, sont cependant entièrement différentes et donnent lieu à des dégagements de chaleur différents pour une même quantité de zinc entrée en réaction. Même rien qu'avec du zinc et de l'acide sulfurique, et dans des conditions telles qu'il ne se forme que de l'hydrogène, la chaleur dégagée varie avec la concentration de l'acide sulfurique ; la différence est cependant faible ici, et pourrait être négligée. De même, une différence de température initiale dans la réaction, peut influer sur la chaleur qu'elle dégagera ; mais ici encore la différence est faible et pourrait être négligée pour de faibles différences de température. Enfin, si le zinc et l'acide sulfurique forment un circuit de pile, la chaleur dégagée n'est plus la même que celle observée dans l'action chimique ordinaire.

On peut expliquer facilement ces différences, en faisant appel au principe de la conservation de l'énergie. Chaque substance, sous cer-

taines conditions, possède une certaine quantité d'énergie propre, en sorte que tout système de corps renferme en lui une certaine quantité d'énergie, parfaitement bien définie sous les conditions envisagées, et qui demeure invariable tant que ces mêmes conditions subsistent.

Si maintenant, on transforme ce système en un certain nombre d'autres systèmes, par réaction réciproque, par exemple ; chacun des nouveaux systèmes ainsi obtenu, aura généralement une énergie propre différente, et l'ensemble des systèmes aura une énergie totale différente généralement de l'énergie primitive. Admettons, par exemple, que l'énergie de ce second système soit inférieure à celle du premier. D'après le principe de la conservation de l'énergie, il est évident que la perte d'énergie doit se retrouver ailleurs : elle a dû subir une transformation. On admet qu'elle s'est transformée en chaleur, et dans notre cas, la différence d'énergie propre aux deux systèmes :

zinc + acide sulfurique
sulfate de zinc + hydrogène

est représentée exactement par la chaleur dégagée dans la réaction.

Dans le cas d'une pile, où le zinc et l'acide sulfurique entrent en réaction, nous retrouvons bien le système initial et le système final du cas précédent, mais une partie de l'énergie perdue n'a pas été transformée en chaleur. Elle a donné naissance au courant. C'est ce qui nous fait comprendre pourquoi la chaleur dégagée dans une pile, n'est pas la même que celle que donne la même réaction hors de la pile.

D'après le principe de la conservation de l'énergie, on voit que si, dans une modification chimique, on a un même état initial et un même état final, on observe toujours la même quantité de chaleur, quels que soient les intermédiaires qui nous servent à passer de l'état initial à l'état final, pourvu qu'il n'intervienne aucun phénomène accessoire, utilisant ou fournissant de l'énergie.

C'est le **principe de l'état initial et de l'état final** mis par BERTHELOT, sous la forme suivante, utile à retenir : *Si un système de corps simple ou composés, pris dans des conditions déterminées, éprouve des changements physiques ou chimiques capables de l'amener à un nouvel état sans donner lieu à aucun effet mécanique extérieur au système ; la quantité de chaleur dégagée ou absorbée par l'effet de ces changements, dépend uniquement de l'état initial et de l'état final du système. Elle est la même, quelles que soient la nature et la suite des états intermédiaires.*

Cette loi peut encore être énoncée de la façon suivante : *Quand un système parcourt un cycle fermé, les dégagements et les absorptions*

de chaleur se comportent de telle sorte que la quantité totale de chaleur dégagée soit égale à zéro.

Hess, qui a beaucoup travaillé ce sujet, a donné les exemples numériques suivants : de l'acide sulfurique pur, fut, dans une expérience, neutralisé avec une solution aqueuse diluée d'ammoniaque ; dans une autre expérience l'acide sulfurique fut d'abord dilué avec une quantité d'eau variable, puis neutralisé par de l'ammoniaque. On notait soigneusement l'ensemble de la chaleur dégagée. Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau suivant :

Molécules d'eau	Chaleur de dilution	Chaleur de neutralisation	Total
0	0	595,8	595,8
1	77,8	518,9	596,7
2	116,7	480,5	597,2
5	156,6	446,2	601,8

La première colonne donne le nombre de molécules d'eau ajoutées à une molécule d'acide sulfurique ; la seconde, la chaleur de dilution observée après cette addition d'eau ; la troisième la chaleur dégagée par la neutralisation de la solution obtenue, par une solution étendue d'ammoniaque. On constate que les sommes des deux chaleurs de neutralisation se correspondent très sensiblement ; dans les quatre cas, l'état initial et l'état final étaient identiques.

Cette loi rend à la calorimétrie chimique de très grands services, et l'on s'en sert très souvent pour déterminer des échanges de température peu accessibles à l'expérience directe.

C'est ainsi, par exemple, que l'on sait que le phosphore blanc dégage, en se transformant en phosphore rouge, une grande quantité de chaleur ; mais il est difficile de déterminer directement cette quantité de chaleur. Il est, au contraire, très facile d'arriver à la connaissance de cette donnée par une voie indirecte. Favre a montré qu'en transformant par oxydation, un gramme de phosphore blanc en acide phosphorique au moyen de l'acide hypochloreux, on obtient un dégagement de 2.386 unités de chaleur.

Dans les mêmes conditions, un gramme de phosphore rouge dégage 2.113 unités. D'après le principe de l'état initial et de l'état final, on sait que si on transforme d'abord un gramme de phosphore blanc en phosphore rouge, puis qu'on l'oxyde, on obtient 2.386 unités de chaleur, puisque la somme des chaleurs dégagées dans ces deux réactions intermédiaires doit être égale à la chaleur dégagée dans

l'oxydation directe. Connaissant la chaleur d'oxydation du phosphore rouge, qui est de 2.113 unités de chaleur, on en déduit la chaleur de formation du phosphore rouge à partir du phosphore blanc : 2.386 — 2.113 soit 273 unités de chaleur.

On peut donner autant d'exemples qu'on le voudra de la grande utilité de cette loi. Hess a lui-même montré qu'on peut, par ce moyen, calculer la chaleur de formation de l'oxyde de carbone : l'exemple est des plus simples ; l'expérience a été faite par Berthelot et Matignon :

$$C + 2O = CO^2 + 96\,\text{cal.} \qquad 94.300$$
$$CO + O = CO^2 + 68\,\text{cal.} \qquad 68.200$$

d'où l'on tire :

$$CO^2 - CO = 26.100$$
$$C + O = CO + 26.100$$

c'est-à-dire, la chaleur de formation de l'oxyde de carbone à partir de ses éléments.

Cette méthode est absolument générale et s'applique à un très grand nombre d'autres problèmes. La méthode, en principe, revient à mesurer deux ou plusieurs réactions dans lesquelles interviennent les substances initiales et finales, et à éliminer les corps étrangers au moyen d'équations convenables. Appliquons-là à la détermination de la chaleur de formation de l'anhydride sulfurique et, pour cela, utilisons la méthode de Hess lui-même : on part d'oxyde de plomb et de soufre, qu'on brûle dans l'oxygène.

(1) $$PbO + S + 3O = PbSO^4 + 165{,}5\ \text{calories.}$$

Il faut éliminer PbO et $PbSO^4$.

On sait que l'oxyde de plomb en se dissolvant dans l'acide sulfurique étendu donne la réaction :

(2) $$PbO + H^2SO^4 = PbSO^4 + H^2O + 23{,}3\ \text{calories.}$$

En retranchant (2) de (1), on a :

$$S + 3O = SO^3\ \text{dissous} + 142{,}2\ \text{calories.}$$

Dissolvons maintenant de SO^3, préparé à l'avance, dans l'eau et déterminons sa chaleur de dissolution en la retranchant de la chaleur de formation de H^2SO^4. La différence sera la chaleur de formation de SO^3. On trouve ainsi :

$$SO^3 + Aq = H^2SO^4, Aq + 41{,}1\ \text{calories}$$
$$S + 3O = SO^3 + 101{,}1\ \text{calories}$$

soit 101,1 calories, comme chaleur de formation de l'anhydride sulfurique.

Supposons que, d'une façon plus générale, dans les conditions où la loi est vraie, un système en passant de l'état o à l'état 1 et subissant une modification m, dégage une quantité de chaleur q. Puisque, passant de l'état 1 à l'état 2, en subissant une modification m', il dégage une quantité de chaleur q' et qu'il revienne de l'état 2 à l'état o au cours d'une modification m'' en produisant un effet thermique q'', il est évident qu'on devra avoir :

$$q + q' = q''$$
$$q = q'' - q'.$$

On voit que la seule détermination de q' et de q'' permettrait de déterminer la quantité de chaleur q ; ou bien q'' connaissant q' et q, suivant la facilité de production des modifications m, m', m''.

Thermodynamiquement cette loi est fausse, et la chaleur dégagée par un système qui éprouve une modification, ne dépend pas seulement de l'état initial et de l'état final, mais encore de toutes les particularités de la modification. Cependant, si les forces qui agissent sur le système, admettent un potentiel, la chaleur dégagée par un tel système ne dépend que de l'état initial et de l'état final. C'est ce qui arrive, lorsque la pression extérieure a une valeur invariable, ou que le volume occupé par le système ne varie pas.

Ce sont là les conditions ordinaires de l'expérience, par conséquent les chimistes ont le droit d'employer la loi, sans souci des objections thermodynamiques, puisqu'ils se placent ordinairement dans l'un de ces deux cas particuliers.

Toujours d'après le même principe, si un composé cède un de ses éléments à un autre corps, l'effet thermique sera égal à la différence entre la chaleur dégagée par la formation du nouveau composé à partir de l'élément libre, et la chaleur de formation du corps primitif.

Si C représente la chaleur de formation du premier corps, C′ celle du second, C′ — C représente la tonalité thermique de la réaction. On peut déduire de là le sens d'une réaction donnée.

Il est nécessaire de mettre ici nettement en évidence un **principe** longtemps élevé à la hauteur d'une règle générale ; c'est celui dit du **Travail maximum** de Berthelot, et qui a été énoncé par cet auteur sous la forme suivante : *Tout changement accompli sans l'intervention d'une énergie étrangère tend vers la production du corps, ou du système de corps, qui dégage le plus de chaleur.*

Cette règle est d'une incontestable utilité et se trouve vérifiée par un très grand nombre de faits. Elle permet de prévoir le sens de bon nombre de réactions. Cependant elle souffre des exceptions graves, notamment quand il s'agit d'interpréter des réactions qui sont endothermiques dans leur ensemble. C'est une règle commode, subordonnée aux théories de l'équilibre et du moindre dérangement, que nous verrons ailleurs, et qui doit être restreinte aux réactions d'une grande vivacité.

M. Le Chatelier a donné une forme rigoureuse à cette loi, par application de son théorème connu : **lorsque l'équilibre d'un système est dérangé par une influence extérieure, l'établissement d'un équilibre nouveau s'accompagne d'effets qui réagissent contre cette influence.**

On a proposé aussi de la mettre sous cette forme suivante : *donnent lieu à un dégagement de chaleur, toutes les transformations chimiques qui se produisent spontanément dans des systèmes pris au-dessous de leur température d'équilibre.*

Malgré toutes les remarques dont il a été l'objet, le principe du Travail maximum peut dans un grand nombre de cas, indiquer au chimiste le sens d'une réaction possible. Il régit en grande partie les fameuses lois dites de Berthollet, si commodes aux débutants.

C'est ainsi, par exemple, que l'on peut déduire de la chaleur de formation du chlorure d'argent, 29 calories, et du bromure d'argent, 27 calories; que le chlore déplacera le brome du bromure d'argent, car ce déplacement dégage 1,9 calorie.

$$AgBr + Cl = AgCl + Br + 1{,}9 \text{ calorie}$$

La réaction

$$2AgNO^3aq + Cu = Cu(NO^3)aq + 2Ag + 25{,}3 \text{ calories},$$

et la réaction

$$Cu(NO^3)^2 Aq + Zn = Zn(NO^3)^2 Aq + Cu + 61{,}7 \text{ calories},$$

sont aussi possibles, car elles donnent lieu à une réaction thermique positive.

L'unité de chaleur utilisée en thermochimie est la *calorie*, qui représente la chaleur absorbée par un gramme d'eau liquide, en passant de 0 à 1°. On peut ramener la calorie aux unités générales de mesure, en la regardant comme équivalant à un certain travail mécanique mesuré par 0,428 kilogrammètres, c'est ce qui a été fait dans le premier chapitre de ce volume.

Les quantités de chaleur dégagées dans les réactions chimiques étant souvent énormes, on utilise aussi un multiple de la calorie qui vaut 1.000 calories : la grande calorie ou Calorie. C'est elle qu'on emploie toujours dans les réactions chimiques. On dira : la chaleur de formation de l'eau liquide est de 69 Calories, ce qui veut dire 69.000 calories-grammes ; la grande calorie étant la calorie-kilogramme, ou kilogramme-degré.

On ne possède aucun moyen permettant de mesurer exactement la quantité d'énergie intrinsèque d'une substance ; nous savons seulement mesurer les différences d'énergie entre les substances, ou les groupes de substances. Si tous les éléments pouvaient se convertir mutuellement l'un dans l'autre, directement ou indirectement, on pourrait prendre une substance déterminée comme point de comparaison, et rapporter toutes les autres substances à celle-ci, en indiquant par des nombres le plus ou moins d'énergie propre contenue dans ces substances comparées. Mais les différents corps chimiques ne pourraient se transformer l'un dans l'autre, et il n'est pas possible, en particulier, de comparer entre elles les énergies propres des différents éléments simples. On pourrait donc adopter des nombres arbitraires pour représenter l'énergie propre des différents éléments ; il est plus simple et plus rationnel aussi, de convenir que cette énergie propre a une valeur nulle et de la représenter par zéro. Pour représenter les faits thermochimiques d'une façon brève et appropriée pour le calcul, il est nécessaire d'étendre la signification des équations chimiques, de façon qu'elles représentent non seulement les relations de masse, mais encore la relation d'énergie thermique que nous envisageons.

Si dans une équation chimique quelconque, par exemple la formation de l'iodure de plomb $Pb + I^2 = PbI^2$, on prend ces symboles chimiques ordinaires des éléments pour représenter l'énergie propre du système, en même temps que le système lui-même, l'équation ne se balance pas ; car dans la formation de l'iodure de plomb par l'action directe de l'iode sur le plomb, il y a un dégagement de 39 calories 8 et l'équation de la réaction, pour être exacte, doit être écrite :

$$Pb + I^2 = PbI^2 + 39{,}8 \text{ calories.}$$

L'énergie propre d'une molécule-gramme d'iodure de plomb vaut 39 cal. 85 de moins que la somme des énergies propres aux atomes constituants ; comme ceux-ci ont une énergie propre égale à zéro, par définition, l'énergie de l'iodure de plomb sera de 39 cal. 85.

L'équation devrait être écrite :

$$\begin{array}{r} Pb + I^2 = PbI^2 \\ O + O = + 39 \text{ cal. } 85 \end{array} \qquad (1)$$

ou encore :

$$Pb + I^2 - PbI^2 = 39 \text{ cal. } 8 \qquad (2)$$

Il faut sous entendre que l'énergie des substances est considérée à une même température.

Toujours en thermochimie, les symboles des éléments représentent des poids atomiques-grammes, et la calorie utilisée est généralement la grande calorie. Julius Thomsen a proposé une notation particulière. Il sépare par une virgule les substances agissantes et les réunit par une parenthèse :

$$(H,Cl) = 22,0 \text{ cal.}$$
$$(H,Cl)\ Aq. = 39,4 \text{ cal., etc.}$$

La chaleur dégagée dans une réaction porte le nom de **chaleur de formation** du corps considéré, et elle équivaut à l'énergie propre de la substance changée de signe.

En effet, dans le membre gauche de l'équation (1) la somme des énergies est toujours équivalente à zéro, car elle représente l'énergie propre des éléments constituants, prise égale à zéro par définition. Aussi l'équation (2) peut-elle être mise sous la forme :

$$O = PbI^2 + 39,8 \text{ cal.}$$

Il en résulte évidemment que la somme des énergies dans le membre de droite, doit aussi être égale à zéro, et l'énergie du corps formé doit être égale à celle de sa chaleur de formation, mais de signe contraire.

Elle est donc la perte d'énergie que subissent les éléments, lorsqu'ils s'unissent pour former un composé. La chaleur de formation des corps joue, de ce fait, un rôle très important en thermochimie ; voici, en première part, l'usage qu'on en peut faire.

Si, de la somme des chaleurs de formation du second membre d'une équation chimique, on retranche la somme des chaleurs de formation dans le premier membre, on obtient la chaleur dégagée ou absorbée dans la réaction ; si la différence a un signe positif il s'agit de chaleur dégagée ; si le signe est négatif, il s'agit, au contraire, de

chaleur absorbée. Si l'on renverse les signes, c'est-à-dire si l'on soustrait la somme des énergies de droite de la somme des énergies de gauche, on arrive au même résultat.

Nous allons prendre un exemple qui fera mieux comprendre : soit, l'action de déplacement du zinc sur une solution de chlorure de cuivre :

$$Zn + CuCl^2 = Cu + ZnCl^2$$

en solution aqueuse étendue. La chaleur de formation du chlorure de cuivre a été déterminée par divers expérimentateurs, elle est de 62,5 calories, et celle du chlorure de zinc, de 113 cal. 0, déterminée dans les mêmes conditions.

Les deux métaux n'ont aucune chaleur de formation par définition. Si l'on soustrait de la chaleur de formation du chlorure de cuivre de celle du chlorure de zinc, on obtient la chaleur dégagée pendant la réaction, soit 50,5 calories. L'équation peut être écrite :

$$Zn + CuCl = ZnCl^2 + Cu$$
$$O + 62.5 = 113.0 + O + 50;5.$$

Si, dans une réaction complexe, on connaît la chaleur totale dégagée, puis les chaleurs de formation de tous les corps entrés en réaction, sauf un, on peut en déduire la chaleur de formation de ce corps. Soit, par exemple, à déterminer la chaleur de formation du chlorure de potassium, connaissant la chaleur de formation de l'acide chlorhydrique, de la potasse caustique dissoute et de l'eau liquide.

En écrivant ces données, comme nous venons d'apprendre à le faire, nous aurons :

$$HCl, aq + KOH\ aq = NaCl\ aq + H^2O$$

$$-\ 39\ cal.\ 4 - 117,1\ cal. = -x \quad 69\ cal. + 13\ cal.\ 7$$

d'où l'on tire :

$$x = 101\ cal.\ 2.$$

Quand un élément peut prendre différents états allotropiques, comme le soufre, par exemple, ou différents états d'hydratation, il est indispensable d'indiquer quel est l'état que l'on envisage, car il y a toujours un phénomène calorifique dans le passage d'un état physique à un autre.

En général, on prend, dans les calculs ordinaires, l'état le plus fréquent ; quand il s'agit du soufre, c'est toujours la modification

rhomboédrique que l'on envisage, sauf indication spéciale ; de même quand on considère le phosphore, il s'agit généralement du phosphore blanc.

Quand il s'agit du carbone et de ses composés, on ne parle généralement pas de chaleur de formation, mais de *chaleur de combustion*, en raison de l'importance toute particulière de ces chaleurs de combustion et de la facilité avec laquelle il est possible de les déterminer. La chaleur de formation peut néanmoins être déduite avec facilité de la chaleur de combustion. Prenons, par exemple, le méthane, qui forme le premier terme de la série des composés hydrogénés du carbone ; sa chaleur de combustion est de 213,5 calories, et sa combustion donne lieu à la formation d'anhydride carbonique et d'eau. La chaleur de formation de l'anhydride carbonique à partir du carbone diamant et de l'oxygène gazeux, est de 94,3 ; et la chaleur de formation de l'eau de 69 calories. Ces données nous permettent de calculer la chaleur de formation du méthane :

$$CH^4 + 2O^2 = CO^2 + 2H^2O$$
$$-x + 0 = -94{,}3 \text{ cal.} - 2 \times 69 + 313{,}5$$

d'où l'on tire :

$$x = +18{,}9 \text{ calories.}$$

Cette expérience nous montre immédiatement que la combustion du méthane libère moins d'énergie que ne le ferait la combustion directe du carbone et de l'hydrogène qui le constituent, et ce fait est à peu près général, pour tous les dérivés du carbone ; la différence n'est cependant pas très grande et l'on peut se faire une idée assez approximative de ce que donnerait cette combustion des éléments, pris à l'état indépendant, en considérant la chaleur de combustion du composé auquel ils sont aptes à donner naissance. Ainsi, considérons le terme en C^5 de la série, qui porte le nom d'amylène, et répond à la formule C^5H^{10} ; ses vapeurs, en brûlant, dégagent 811 cal. 3. Or, la chaleur de combustion totale des atomes du carbone et d'hydrogène qui le composent pris isolément est de 807,6 calories, soit presque exactement le même nombre.

Quand un composé carburé renferme de l'oxygène en même temps que de l'hydrogène, sa chaleur de combustion peut être calculée avec une assez grande précision, au moyen d'une règle connue sous le nom de **Règle de Welter**. D'après cette règle, on obtiendrait la chaleur de combustion d'un composé, en éliminant l'oxygène et la quantité

d'hydrogène nécessaire pour obtenir de l'eau avec cet oxygène, et en calculant la chaleur de combustion du carbone et de l'hydrogène résiduaire. Appliquons cette règle au cas de l'acide butyrique : l'expérience directe indique une chaleur de combustion de 524,4 calories ; il répond à la formule $C^4H^8O^2$. Eliminons $2H^2O$, il reste C^4H^4, et la chaleur de combustion calculée devient :

$$4 \times 94{,}3 \text{ cal.} + 2 + 69 \text{ cal.} = 515 \text{ calories.}$$

On n'obtient évidemment qu'une approximation, ou plus exactement qu'une indication sur la valeur de cette chaleur de combustion. On peut encore éliminer l'oxygène, non plus avec l'hydrogène correspondant, mais avec le carbone et calculer la chaleur de combustion du résidu. Dans le cas de l'acide butanoïque, nous aurons, en éliminant CO^2 :

$$3 + 943 + 4 + 69 = 558 \text{ cal. } 9.$$

L'approximation est moins exacte dans ce second cas, mais il arrive que l'inverse peut avoir lieu. Quelques composés ont une chaleur de combustion supérieure à celle du carbone et de l'hydrogène qu'ils renferment. C'est, notamment, le cas de l'acétylène ou éthène, premier terme de la série des carbures non saturés acétyléniques, dont la chaleur de formation calculée se trouve être négative, et de 52 cal., ce qui veut dire que l'acétylène prend naissance en absorbant de la chaleur.

On donne à de tels corps le nom de composés *endothermiques*, par opposition aux autres corps auxquels on donne le nom de corps *exothermiques*, c'est-à-dire formés avec dégagement de chaleur. On connaît un grand nombre de corps formés ainsi avec absorption de chaleur ; ce sont des corps généralement très instables, formant des explosifs dangereux, car, en se décomposant, ils dégagent la chaleur qu'ils ont absorbée au moment de leur formation : le sulfure de carbone appartient à ce groupe de composés ; l'acide iodhydrique en est un autre ; les composés azoïques ou azoïmidés appartiennent également à ce groupe de composés.

Ces combinaisons ne se forment généralement pas, ou seulement avec une très grande difficulté, à partir de leurs éléments. Elles ne se font qu'exceptionnellement à la température ordinaire, et il est généralement nécessaire de porter leurs éléments à une très haute température. C'est le cas de l'acétylène, dont la synthèse fut réalisée par Berthelot dans l'arc électrique seulement. On obtient le sulfure de carbone, en faisant passer des vapeurs de soufre sur du charbon

chauffé au rouge. Il est nécessaire, quand n'intervient pas une source de chaleur artificielle, que l'énergie nécessitée pour la formation de ces composés endothermiques soit fournie par une réaction accessoire, par exemple, dans la formation de l'acétylène au moyen du carbure de calcium et de l'eau, c'est la chaux formée en même temps que l'acétylène, et dont la formation dégage une grande quantité de chaleur, qui fournit la chaleur nécessaire à la formation de l'acétylène.

Un corollaire au principe du travail maximum dit expressément : « *Que toute réaction endothermique directe, attribuable au seu ltravail des énergies internes d'un système est impossible ; mais une telle réaction peut être effectuée par le travail des énergies étrangères, c'est-à-dire avec le concours d'un changement d'état ; d'une dissociation ; avec le concours des énergies électriques et lumineuses ; enfin et surtout, avec le concours d'une réaction chimique simultanée.* »

Ainsi, l'eau oxygénée, qui est un composé endothermique, peut prendre naissance lorsqu'on fait agir de l'acide chlorhydrique étendu sur du bioxyde de baryum, car dans ces conditions la réaction se fait avec dégagement de chaleur, par suite de la formation du chlorure de baryum.

$$BaO^2 + 2HCl = BaCl^2 + H^2O^2 + 22 \text{ caloriss.}$$

Dans les calculs thermochimiques, il est rigoureusement indispensable de savoir sous quel état physique se présentent les corps réagissants, et de tenir compte de ces changements d'état physique, car les chaleurs dégagées sont bien différentes s'il s'agit de corps solides, liquides ou gazeux ; de même pour les corps en solution, le solvant joue un très grand rôle. Ceci est dû surtout à ce que, toute modification d'état physique absorde ou dégage, pour se faire, une quantité plus ou moins grande de chaleur.

Du soufre liquide, en se combinant à de l'oxygène, ne dégage pas la même quantité de chaleur que du soufre cristallisé, octaédrique ou prismatique. Il faut tenir compte, ici, d'une chaleur de fusion qui absorbe une certaine quantité de chaleur, et d'une chaleur de volatilisation, si l'on envisage des corps pris à l'état de gaz ou de vapeur.

Dans ce cas particulier, Trouton a donné une règle, disant que la chaleur de formation des composés à l'état gazeux, est égale à la chaleur de formation à l'état solide, augmentée du quart du chiffre exprimant le point d'ébullition du corps, compté sur l'échelle des températures absolues.

Il faut encore tenir compte des changements de volume ou d'état, qui peuvent intervenir au cours même de la réaction. Car, dans ces conditions, une partie de l'effet thermique résulte du travail extérieur: si la réaction considérée se fait avec contraction, on obtient un dégagement de chaleur supérieur à celui réellement produit par la réaction ; il y a, au contraire, diminution et perte de l'effet thermique, quand il y a augmentation de volume. La correction qu'il faut apporter, de ce chef, aux données expérimentales, se déduit du travail provenant de la variation de volume. On a vu que toute molécule gazeuse qui prend naissance, absorbe un travail équivalent à 2T calories ; de même, si l'on vient à faire disparaître une molécule gazeuse, il y a mise en liberté d'une quantité de chaleur équivalente. Cette remarque est très importante quand il s'agit des composés du carbone, brûlés à la pression ordinaire, et donnant une masse considérable de gaz. Dans les déterminations expérimentales, on se sert actuellement d'un appareil dit bombe calorimétrique, complètement clos et à volume limité. Comme exemple d'expérience de cet ordre, nous pouvons citer la combustion de l'amylène $C^5H^{10}O$:

$$2C^5H^{10} + 15O^2 = 10CO^2 + 10H^1O$$
$$2 \text{ vol.} + 15 \text{ vol.} \quad 10 \text{ vol.} \quad 10 \text{ vol.}$$

Si l'amylène et l'eau sont considérés à l'état liquide, l'équation indique que le volume du 2e membre, c'est-à-dire du produit de la réaction, est inférieur au volume primitif de cinq volumes ; si, au contraire, on prend tous les corps régissants à l'état gazeux, il y a augmentation du volume primitif, et l'augmentation est de trois volumes. Il est facile de calculer l'énergie absorbée ou libérée, par les changements de volume. Dans les réactions gazeuses, la chaleur engendrée est indépendante de la pression, si l'on opère à volume constant ; c'est le cas des bombes et des obus calorimétriques, où l'on évite l'influence de la pression, par l'emploi d'un récipient calorimétrique à volume constant. Quand on veut comparer entre elles des chaleurs de combinaison ou de formation, il faut *compenser* le nombre des changements d'état, c'est-à-dire opérer de telle sorte que le nombre des corps gazeux, des corps liquides solides, ou dissous pris chacun sous leur poids moléculaire respectif, soit identique dans le système initial et dans le système final. Ce mode de compensation fournit des résultats approximatifs.

L'appareil utilisé en chimie pour faire les déterminations de cha-

leur de combustion ou de combinaison est le calorimètre à l'eau et, en particulier, celui de BERTHELOT et THOMSON.

D'une façon générale, la chaleur dégagée dans une opération thermochimique, se mesure par l'élévation de température d'une certaine masse d'eau ; et, dès lors, tout vase propre à contenir de l'eau est en état de jouer le rôle de calorimètre. Celui-ci se compose, en général (fig. 65) d'un vase de platine ou de laiton, quelquefois de verre, à parois très minces et en forme de gobelet ou de fiole à fond plat, le tout étant entouré d'un certain nombre d'enceintes, et pourvu d'agitateurs. Le platine est le métal préférable, par suite de sa faible chaleur spécifique, et de son grand pouvoir conducteur, mais il est très cher, aussi le remplace-t-on par du laiton, le plus souvent. Enfin, ces opérations qui demandent des appareils fermés, se font dans des flacons ou des fioles en verre ; le vase calorimétrique a un volume variable, en général de 50 à 600 cm.³.

Fig. 65.

Le calorimètre repose, par trois pointes de liège, au centre d'un cylindre de cuivre rouge très mince, plaqué intérieurement d'argent poli, et constituant la première enceinte. Elle est déposée sur des taquets de bois, au centre d'un cylindre en cuivre, à double paroi, constituant la seconde enceinte ; la double paroi renferme de 10 à 12 litres d'eau. Ce cylindre est recouvert sur toute sa surface d'un feutre épais L'appareil est conservé dans une chambre spéciale, et recouvert d'un carton découpé convenablement, pour permettre le passage d'un thermomètre et d'un agitateur. On dispose dans le calorimètre un agitateur; l'un des plus simples et des mieux conçus est celui de M. BERTHELOT.

Toutes les parties du calorimètre sont connues dans leur capacité calorifique, et celle-ci exprimée en eau. C'est ce qu'on appelle la capacité calorifique du calorimètre ; elle se compose de la valeur en eau de tous les instruments qui prennent part au changement de température : d'abord le vase calorimétrique lui-même, la partie plongeante du thermomètre et de l'agitateur ; la capacité calorifique des subs-

tances réagissantes ; et est égale à leur poids multiplié par leur chaleur spécifique. On admet empiriquement que si on opère avec des solutions étendues, elles valent de l'eau et ont même chaleur spécifique. C'est très sensiblement vrai, mais entraîne aussi à des erreurs très faibles qui peuvent être positives ou négatives. Dans ces conditions, le nombre de calories mises en jeu dans une réaction chimique, s'obtient en multipliant la capacité thermique du calorimètre, par le changement de température, multiplié ensuite par le rapport du poids de la substance employée, exprimé en grammes par sa mole gramme.

Les thermomètres utilisés dans les essais calorimétriques sont des appareils très sensibles ; ils ne comprennent qu'une partie très restreinte de l'échelle thermométrique et permettent de mesurer le millième de degré ; leur établissement est une chose très délicate ; on connaît toujours leur réduction en eau. Ils sont sujets à un grand nombre de corrections très délicates et indispensables.

Nous ne pouvons entrer ici dans le détail des opérations calorimétriques, mais nous renvoyons le lecteur aux ouvrages de Berthelot, et en particulier à son petit *Traité de calorimétrie chimique*, ouvrage très clair.

Les principales sources d'erreur dans les déterminations calorimétriques proviennent des échanges de température par rayonnement ; pour réduire cette erreur à sa valeur minimum, l'action demande à être rapidement conduite. Aussi toutes les réactions ne se prêtent pas à l'examen thermochimique. Il faut des réactions qui s'achèvent complètement en quelques minutes : neutralisation des acides et des bases, dissolution, dilution, combustions rapides ; et d'autre part, l'accroissement de température du calorimètre doit être très faible. Car l'échange de chaleur, dû au rayonnement, est d'autant plus considérable que la différence entre la température du calorimètre et celle des objets environnants est plus grande. Il faut chercher à égaliser autant que possible ces deux températures. Il est très recommandable d'avoir une salle spécialement affectée au calorimètre et à son usage, salle qu'il est possible de maintenir à une température très constante. Le degré de certitude de chaque opération isolée, dépend du poids de matière employée ; les expériences demandent à être contrôlées non seulement en répétant chacune d'elles plusieurs fois, ce ce qui est indispensable ; mais en variant les conditions d'expériences et en déterminant les valeurs calorimétriques de chaque réaction, par plusieurs séries de transformations distinctes, liées entre elles par des équations du premier degré.

Le calorimètre ainsi constitué, peut servir à un grand nombre de déterminations ; en particulier à déterminer la chaleur de dissolution de certains corps, les chaleurs de neutralisation et de réaction réciproques.

Quand il s'agit de substances organiques, et, en particulier, quand on veut déterminer les chaleurs de combustion ; on utilise une modification particulière de calorimètre connue sous le nom, de bombe calorimétrique ou d'obus de MAHLER, dans les essais industriels.

La détermination des chaleurs de neutralisation des bases par les acides, s'effectue généralement en solutions aqueuses étendues et donne lieu, dans ces conditions, à de très intéressantes remarques que nous examinerons plus à fond dans un autre chapitre de ce volume.

C'est ainsi, par exemple, qu'on constate que certains groupes d'acides peuvent être *isodynomes* vis-à-vis d'une même base et que, réciproquement, certaines bases sont *isodynomes* vis-à-vis d'un même acide. On remarque, d'autre part, qu'entre certaines limites, et pour certains acides, la dilution joue un grand rôle dans la chaleur de neutralisation ; et que, en outre, l'addition d'un excès de base ou d'un excès d'acide au sel neutre, est susceptible de dégager une quantité de chaleur supplémentaire. On remarque, aussi, que les chaleurs de neutralisation se composent additivement de deux parties ; l'une étant sous l'exclusive dépendance de la nature de la base, et l'autre de la nature de l'acide.

HESS a cherché à donner une loi générale de cet état de choses par sa loi de la *thermoneutralité*. D'après cette loi, le mélange de deux solutions salines étendues, n'est accompagné d'aucun effet thermique. Nous verrons ultérieurement quelles exceptions il faut faire à cette loi, et qu'elle est son interprétation théorique.

La détermination des chaleurs de combustion est un des chapitres les plus importants de toute la thermochimie, et elle a été l'objet de très nombreux travaux, tant au point de vue purement scientifique qu'industriellement. Les méthodes dont elle fait usage sont aujourd'hui parmi les plus rigoureuses. L'industrie n'a pas dédaigné cette partie de la science, et la détermination de la chaleur de combustion des différents combustibles est une des opérations que l'on fait le plus fréquemment. dans les laboratoires d'essais industriels.

Les appareils usités dans ce but se composent, d'abord, d'un calorimètre ordinaire auquel on adjoint un appareil spécial où se passe la combustion. Ce sont généralement des appareils connus sous le nom de *bombes calorimétriques*. La combustion s'y effectue sous volume

constant dans de l'oxygène comprimé, à des pressions qui peuvent atteindre 25 atmosphères.

La connaissance de la chaleur de combustion d'un composé permet de déterminer sa chaleur de formation à partir de ses éléments. En effet, brûlons un corps hydrocarboné quelconque ; nous connaîtrons sa chaleur de combustion ; mais nous pouvons aussi déterminer analytiquement les produits résultant de sa combustion ; et comme nous pouvons reproduire ces mêmes produits de combustion en partant des éléments constituants, pris individuellement à l'état libre et déterminer sous cet état leur chaleur de combustion, nous aurons deux chaleurs de combustion dont la différence représente la chaleur de formation du composé envisagé.

En un mot, la chaleur de combustion d'une substance organique, est inférieure à celle des éléments qui la constituent, de tout l'effet thermique dégagé lorsque ces éléments se sont unis pour former la substance.

On voit quelle grande importance peuvent acquérir les chaleurs de combustion, et à quels heureux résultats elles peuvent conduire.

L'appareil qui sert à effectuer les combustions dans le calorimètre (fig. 66) se compose d'un récipient et d'un couvercle très résistants, construits en acier nickelé à la surface extérieure, et doublé intérieurement d'une forte garniture en matière inoxydable : or, platine, émail. Le couvercle, est fixé par un écrou à recouvrement dont le pas de vis fait corps avec la bombe. Ce couvercle porte plusieurs ajustages. La tubulure centrale A est en acier, et reçoit une vis qui sert en même temps de soupape et de tuyautage pour l'introduction de l'oxygène Les deux autres ajustages sont en gros fil de platine ; l'un est en contact métallique avec le corps de la bombe et sert de support pour la matière à brûler ; l'autre est isolé par des joints en ivoire et en caoutchouc, et peut être mis extérieurement en communication avec un pôle de batterie électrique.

Fig. 66.

Si la matière à brûler est solide, on la comprime en pastilles dans

un moule, au moyen d'une petite presse. On la pèse très exactement, puis on la dépose sur une feuille de platine emboutie et percée de trous : le tout étant suspendu dans la bombe à l'aide d'un gros fil de même métal. Au-dessus, et encastré superficiellement dans la pastille, se trouve suspendue une spirale de fer pesant 0 gr. 18 ou un poids voisin, exactement connu, et dont la chaleur de combustion est également connue On la fait brûler par un courant électrique ; elle brûle et met le feu à la matière. La combustion une fois commencée s'accomplit dans le calorimètre en un espace de temps qui ne dépasse pas quelques dixièmes de seconde.

Avant l'opération, on a eu soin de remplir la bombe d'oxygène pur, pris dans un récipient du commerce ; on l'y introduit à 25 atmosphères. Il ne faut pas que pendant la combustion il y ait formation de gaz hydrocarbonés, de noir de fumée ou d'oxyde de carbone. Il faut, pour cela, qu'il y ait au moins deux tiers d'oxygène en excès. Le reste de l'opération se poursuit comme toute mesure thermochimique, que nous ne pouvons avoir la prétention d'examiner ici.

Dans la bombe calorimétrique, les réactions ont lieu à volume constant, et pour les ramener à pression constante on leur fait subir une correction. Soit Qt la chaleur dégagée dans la bombe par la combustion d'une molécule-gramme de substance ; N le nombre des volumes moléculaires occupés par les matières gazeuses initiales, et N′ le nombre des volumes moléculaires des produits de la réaction, la chaleur à pression constante est donnée par l'expression :

$$Qtp = Qtv + (N - N')(0{,}54 + 0{,}002t)$$

t étant la température moyenne donnée par les mesures calorimétriques.

Au point de vue chimique, l'étude des chaleurs de combustion donne de très intéressants résultats. C'est ainsi que dans les hydrocarbures saturés gazeux, on trouve que pour une différence de CH^2 correspond une différence de 15 calories environ dans la chaleur de combustion ; nous reviendrons, du reste, sur ce sujet au prochain chapitre.

CHAPITRE XII

LES RADIATIONS LUMINEUSES ET LEURS PROPRIÉTÉS CHIMIQUES THÉORIES MODERNES DE LA MATIÈRE

Si l'on dirige un faisceau de rayons lumineux sur un prisme, on constate qu'il se réfracte et se disperse en donnant sur un écran disposé après le prisme, une image colorée, s'il n'appartient pas à une lumière homogène.

On apprend, en physique, que ce phénomène est dû à ce que la lumière est un composé de mouvements rapides ondulatoires, de périodes diverses, que le prisme analyse, et réfracte chacun proportionnellement à sa longueur d'onde.

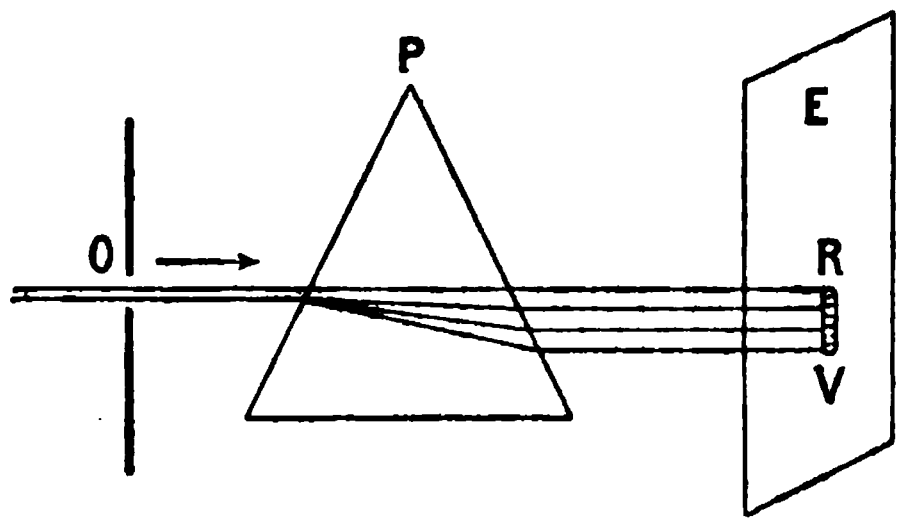
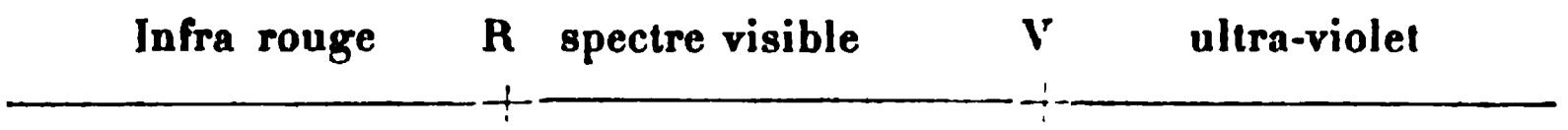


Fig. 67.

Le spectre obtenu avec la lumière blanche du soleil, qui est la plus complexe de celles que nous connaissons, est un spectre continu qui, à première vue, renferme trois portions nettement distinctes et que l'expérience a mises en évidence : c'est d'abord, une partie vivement nuancée, dite spectre visible ; puis, à droite et à gauche, dans le prolongement de ce spectre visible, deux autres spectres invisibles, mais que révèlent leurs propriétés physiques ou chimiques ; ce sont, à droite, au delà du violet, un spectre dit *ultra-violet*, que caractérise

des propriétés chimiques particulièrement actives; à gauche, au-delà du rouge, un spectre dit *infra-rouge*, qui jouit de propriétés colorifiques particulières.



Spectre solaire.

En réalité, il n'y a qu'un seul et même spectre, dont les propriétés varient graduellement; mais le prisme réfracte les radiations composant la lumière, proportionnellement à leur vitesse d'ébranlement, les sépare et les étale à la suite les unes des autres d'après l'ordre de leur période vibratoire.

En allant de la gauche vers la droite, la période vibratoire devient de plus en plus rapide; et nous devons conclure, que, dans le spectre infra-rouge, les radiations ne sont pas assez rapides pour exciter la rétine. Elles produisent simplement la sensation de chaleur. Au contraire, dans la partie ultra-violette, les radiations deviennent trop rapides pour être traduites en sensations retiniennes; elles ne se manifestent à nous que par leurs propriétés chimiques.

Celles-ci sont particulièrement intéressantes, soit par les phénomènes naturels qu'elles engendrent, soit par les applications qu'on a su leur trouver. C'est ainsi que, grâce à l'énergie qu'elles empruntent à la lumière solaire, les plantes parviennent à faire la synthèse de leur propre substance, par un mécanisme, très obscur encore, mais dont le détail se révèle chaque jour davantage à nos patientes investigations (1).

C'est l'*énergie assimilatrice*, qui a son origine dans un certain nombre de radiations lumineuses dont on connaît la longueur d'onde et qui sont susceptibles d'être absorbées par la chlorophylle.

On sait que les plantes vertes, c'est-à-dire renfermant de la chlorophylle, sont propres à assimiler directement le carbone de l'acide carbonique aérien, et à s'en servir pour élaborer la synthèse de substances organiques, des hydrates de carbone, en particulier; l'expérience a montré que c'est la lumière ou, plus exactement, certaines radiations lumineuses qui président à la formation de la chlorophylle, et à son travail de synthèse. La chlorophylle constitue pour nous, dans l'état actuel de nos connaissances, l'écran absorbant qui transforme l'énergie des radiations solaires en énergie chimique. La lumière fournit donc

(1) Cf. O. Lœw et Pozzi-Escot : *Energie chimique primaire de la matière vivante*. J. Rousset, éditeur, 1904.

la force, et la chlorophylle la rend utilisable. C'est ce qui résulte clairement de l'étude du spectre de la chlorophylle ; d'autre part, les plantes ne peuvent effectuer la transformation de l'acide carbonique de l'air, qu'avec l'aide de la lumière.

Quel est, ici, le mécanisme de l'action qui intervient ? On l'ignore, au juste, et ce processus qui est à la base de la chimie, est un de ceux que l'on connaît le moins bien. Voici ce qu'on en sait de certain : d'abord, l'énergie solaire est emmagasinée par la chlorophylle ; celle-ci comprend une infinité d'espèces que l'on peut caractériser par leur constitution chimique et leurs propriétés spectrales. Chacune de ces espèces a une énergie assimilatrice particulière, et les facteurs qui font varier cette énergie assimilatrice, dans une plante donnée, sont d'ordre anatomique et chimique.

Cet agent chimique, dont le rôle apparaît comme extrêmement important et même prépondérant, est une diastase, c'est-à-dire une substance chimique très complexe, très labile, et dont la labilité devient une source d'énergie par un mécanisme que nous verrons ailleurs. Les diastases, substances labiles, sont des récepteurs et des transformateurs d'énergie.

L'énergie chimique du spectre ultra-violet se manifeste encore dans les applications photographiques, qui ont leur origine dans la sensibilité dont jouissent certaines substances vis-à-vis de ces rayons. Certaines de ces substances sont tellement sensibles qu'il suffit d'un espace de temps infiniment court pour les influencer ; leur nature chimique change. Que s'est-il passé ? On l'ignore au juste. On ne connaît que le résultat : possibilité de soumettre la substance influencée, et dont la nature se trouve modifiée, à un *développement*. Le principe en réside dans ce fait : que des réactions chimiques lumineuses excessivement faibles, qui n'ont produit aucune transformation visible de la surface sensibilisée, peuvent être rendues visibles, par un traitement convenable, et permettre ainsi à une image, de se révéler. Nous en verrons le principe un peu plus loin.

Mesure de l'action chimique de la lumière. — Les rayons chimiques de la lumière se trouvent mélangés aux autres rayons, et obéissent aux mêmes lois physiques, et leur mesure peut être effectuée par les mêmes moyens. Mais il existe en outre quelques procédés purement chimiques qui reposent sur l'étude des réactions qu'ils sont susceptibles de mettre en route et d'entretenir ; naturellement ; ces méthodes sont empiriques et donnent des résultats qui dépendent de la nature de la matière sensible,

Draper, en 1843 construisit un premier appareil qui fut perfectionné ultérieurement par Bunsen et Roscœ, et qui repose sur la formation de l'acide chlorhydrique, à partir du mélange gazeux des composants. C'est un appareil très délicat à manier. Le principe consiste à opérer en présence d'eau qui, absorbant l'acide chlorhydrique, à mesure de sa formation, manifeste, par une diminution de volume, mesurable par un dispositif convenable, l'intensité de l'action.

Senebier a proposé de remplacer ce dispositif par un autre, dans lequel on mesure l'action chimique, par le noircissement d'une feuille de papier imprégné de chlorure d'argent, et qu'on compare à une échelle de teintes obtenues dans les mêmes conditions, en faisant agir sur le papier différentes intensités lumineuses prises comme types. Ces méthodes tout imparfaites qu'elles soient, ont permis d'établir que l'*on obtient des réactions chimiques égales, si le produit de l'intensité lumineuse et la durée d'insolation sont les mêmes.*

Grâce à la connaissance de ce théorème, on peut établir la comparaison entre les lumières diverses et les résultats fournis par les divers actinomètres.

Parmi ceux-ci, un des plus intéressants et qui est susceptible de donner l'exactitude la plus grande, repose sur la mesure galvanique des réactions photochimiques. Il fut proposé d'abord par Becquerel.

On dispose dans une auge renfermant un liquide conducteur, deux lames sensibilisées, deux lames d'argent, recouvertes d'iodure d'argent, et reliées entre elles par un galvanomètre; et on dirige sur l'une d'elles un rayon lumineux. Il est évident que si les deux plaques sont sensibilisées de la même manière, elles sont symétriques et ne donnent lieu à aucun courant; dès qu'on dirige sur l'une d'elles seulement un faisceau de rayons lumineux, la symétrie est détruite et le galvanomètre indique un courant, qui est proportionnel à l'intensité lumineuse. On a du reste proposé bien d'autres appareils du même genre et qui donnent des résultats plus ou moins concordants. En réalité, on ne dispose pas de méthode de mesure précise.

Lois de l'action photochimique. — Elles sont très simples; ce sont les mêmes que celles démontrées vraies en physique, pour les rayons lumineux; on peut y ajouter la proportionnalité de l'action chimique, à l'activité lumineuse.

Cette loi n'est vraie qu'à la condition que la réaction chimique n'éprouve aucune variation de vitesse due aux matières produites dans la réaction.

Dans le premier cas, l'action totale est proportionnelle à l'effet *pho-*

tochimique, c'est-à-dire au produit de l'intensité lumineuse par le temps ; dans le second cas, on met le principe sous la forme suivante : pour obtenir la même action il faut que le produit de l'intensité de la lumière et de la durée de la réaction, ait une seule et même valeur. Il faut y ajouter cette autre loi : *l'intensité d'une radiation issue d'un point varie en raison inverse du carré de la distance.*

Il est évident que si la lumière peut activer ou provoquer des réactions, elle le fait en cédant aux corps entrant en réaction une partie de son énergie. On a pu, par des méthodes ingénieuses, déterminer les quantités d'énergie absorbées par les réactions. Bunzen et Roscœ l'ont fait les premiers, pour le mélange de chlore et d'hydrogène.

Pfeiffer a repris les mêmes déterminations en étudiant les quantités d'amidon formé par une feuille exposée à l'action des rayons solaires. Il a trouvé ainsi que, dans les meilleures conditions, il se fait par seconde une quantité d'amidon égale à $5.37.10^{-10}$ par centimètre carré de feuille. La chaleur de combustion de cette masse n'est que de 0,00022 calorie. Ce nombre mesure l'énergie lumineuse nécessaire à la formation de l'amidon sous l'influence de la lumière. Malheureusement, on ne saurait affirmer qu'il représente intégralement l'énergie empruntée à la lumière. On a pu déterminer que l'énergie rayonnante que reçoit 1 centimètre carré de feuille en une seconde pendant une journée d'été, est d'environ 0,03 calorie; la plante n'utiliserait guère plus, d'après cela, que la centième partie de cette énergie absorbée, à la construction de l'amidon.

Il faut remarquer que ce sont les rayons ayant la plus faible longueur d'onde qui sont le mieux capables d'exercer des réactions chimiques. Nous admettrons que la longueur d'onde des rayons chimiques utilisables, varie d'une substance à l'autre ; qu'une substance chimique ne peut être influencée par les rayons chimiques, que si ceux-ci ont une longueur d'onde spécifiquement définie, de la même façon qu'une corde ne peut absorber en proportion notable, l'énergie vibratoire d'un son, que si elle a la même période vibratoire que le son. Quelquefois même, deux radiations différentes peuvent produire deux phénomènes opposés ; ainsi, tandis que les radiations bleues et violettes font passer un sel ferrique à l'état de sel ferreux ; les radiations rouges, au contraire, amènent un sel ferreux à l'état de sel ferrique. Si, quand la lumière blanche agit seule, on ne perçoit que la première de ces réactions, cela tient à ce que celle-ci étant plus rapide, il est impossible à l'autre de se manifester.

Nous admettons aussi que les corps aptes à utiliser l'énergie lumi-

neuse sont des corps labiles, et qu'ils utilisent d'autant mieux cette énergie qu'ils sont plus labiles. La labilité n'étant qu'un mouvement vibratoire, on conçoit comment agit l'énergie lumineuse : sa période vibratoire est forcément de même ordre que celle des atomes labiles ; absolument de la même façon que dans un corps chauffé, il se passe des phénomènes qui engendrent les vibrations de l'éther propres à la propagation, par rayonnement, de l'énergie calorifique.

Cette absorbtion de certains rayons, par certaines substances, toujours les mêmes, a reçu d'importantes applications pratiques. L'*orthochromatisme* photographique, repose sur ce fait qu'un rayon lumineux peut perdre ses propriétés actives vis-à-vis de certaines substances, si on lui fait traverser certains milieux. Un rayon lumineux ayant filtré à travers un verre rouge, n'agit plus sur les sels d'argent ; s'il a traversé successivement du chlore, puis de l'hydrogène, il sera sans action sur le mélange de ces deux gaz ; de même, l'addition d'une matière colorante convenable à un mélange susceptible de réaction, peut, dans certains cas, permettre à une lumière inactive en temps normal, mais qu'absorbe le colorant, de provoquer la réaction attendue.

La photochimie. — Comme nous venons de le voir, l'énergie chimique de la lumière se manifeste en provoquant des réactions. Elle agit, dans ce cas, comme source d'énergie uniquement. Le nombre des réactions qui peuvent être ainsi amorcées est considérable ; il suffit de signaler : la destruction des matières colorantes, sous l'action de la lumière ; les transformations allotropiques, dont le phosphore, le soufre, le sélénium, offrent des exemples bien connus ; la combinaison de deux ou plusieurs corps, souvent avec violence et explosion, comme dans le cas du mélange équimoléculaire, de chlore et d'hydrogène ; l'oxydation du protoxyde de plomb ; enfin, les phénomènes de réduction, et surtout de décomposition. On sait que quand un métal, par exemple, est susceptible de fournir deux catégories de sels, les sels au maximum sont généralement réduits à la lumière. Un phénomène très curieux, et qui a donné l'occasion d'intéressants travaux, est la réduction des sels ferriques, en présence d'acide oxalique. Enfin, on connaît, grâce à leurs multiples applications, la réduction des sels des métaux nobles, dont l'argent et l'or nous offrent des exemples bien connus, et dont la réduction peut tendre jusqu'au métal libre lui-même.

Une des plus belles applications de ces faits est la *photographie* ; elle présente un grand nombre de réactions extrêmement intéressantes,

mais malheureusement encore mal expliquées. Son étude détaillée est extrêmement complexe, et abonde en faits chimiques instructifs.

Nous ne pouvons ici entrer dans aucuns détails à ce sujet; nous rappelons seulement que certaines substances jouissent de la propriété, une fois qu'elles ont subi, même pendant un intervalle de temps infiniment court, l'action de la lumière, d'être modifiées, généralement réduites, par d'autres corps qu'on appelle des *révélateurs* ou des *développateurs* ; le rôle de ces corps est de faire apparaître une image, là où l'action de la lumière a été trop rapide pour laisser aucune trace visible à l'œil. La chimie du développement demande à être étudiée en détail ; en général, les révélateurs sont des réducteurs. Leur étude a conduit à des résultats d'un puissant intérêt, notamment en ce qui concerne l'existence et la puissance de la fonction révélatrice chez les révélateurs organiques qui appartiennent généralement à la série aromatique. On a reconnu que ces corps, pour être utilisés comme révélateurs, doivent avoir dans leur noyau, au moins deux groupements phénols OH; ou bien deux groupements amidogènes NH^2; ou encore, un hydroxyl et un amidogène ; que la condition précédente ne paraît absolument suffisante que dans la série *para* ; qu'elle l'est, en général, dans la série *ortho*, mais n'a aucune valeur dans la série *méta* ; que le pouvoir développateur peut persister quand il y a dans la molécule un plus grand nombre de groupements hydroxyles ou amidogènes ; enfin, que si, dans une substance dont la fonction développatrice est constituée uniquement par des groupements phénoliques OH, on effectue sur l'H d'un ou plusieurs de ces hydroxyles, des substitutions et notamment des substitutions alcoylées, la fonction développatrice disparaît, s'il ne reste pas, dans la molécule, au moins deux oxhydryles intacts en position *ortho* ou *para*.

Ces faits d'expérience sont à rapprocher d'une part de la règle bien connue de KOSTANECKI, en chimie tinctoriale, et d'une règle qu'on peut appeler règle de BERTRAND, en *chimie diastasique* : on a constaté en effet, que certaines diastases, et en particulier les oxydases du groupe de la *laccase*, obéissent à une règle de tous points semblable ; ne sont oxydables par les diastases, que les composés phénoliques ou aminés, possédant au moins deux des groupements OH ou NH^2 ou un OH et un NH^2 simultanément dans le noyau ; et dans lesquels ces groupements sont situés, les uns par rapport aux autres, soit en position *ortho*, soit surtout en position *para*.

Le rapprochement fait ici est extraordinairement intéressant (1).

(1) Cf. POZZI-ESCOT : *Etat actuel de nos connaissances sur les oxydases et les réductases*. Dunod, éditeur, 1902.

Les substances sensibles à la lumière, susceptibles de développement, dont fait usage la photographie, sont d'abord les sels halloïdes de l'argent, et le citrate d'argent ; les sels de fer, tartrate, citrate ferrique, chlorure ferrique, sels de platine en présence d'une substance organique oxydable (platinotypie) ; sels de chrome, en présence d'une substance organique; phosphate de manganèse, oxalate de manganèse, sels mercureux; sels de cobalt, de molybdène, de tungstène, d'uranium, les diazosulfites, les tétrazosulfites, la dihydrothioparatoludine sulfonate de sodium, etc.

Action de la lumière sur les substances sensibles. — Les sels d'argent noircissent à la lumière : suivant Carey-Lea, il se formerait des sous sels d'abord, et au bout d'un certain temps, le métal lui-même apparaîtrait. Dans le cas des sels halogénés on a isolé un chlorure argenteux. Cette décomposition très endothermique, est grandement facilitée par la présence d'une substance capable d'absorber l'halogène libéré, ou d'une substance organique, telle la gélatine, l'albumine, le collodion, qui est propre à donner une combinaison complexe et extrêmement sensible avec le sel d'argent.

Il est à remarquer que généralement, fait très important, l'action d'une élévation de température, d'une décharge électrique, d'un choc violent, d'une pression ; peuvent produire les mêmes effets que la lumière.

Les *sels de fer*, au maximum, au contact d'une substance organique quelconque, passent à l'état de sels au minimum, soit sous l'influence de la lumière bleue ou de la lumière solaire directe ; l'effet des rayons bleus, figurant dans cette lumière compensant, et au-delà, l'effet inverse des rayons rouges. Ceux-ci, en effet, en présence d'oxygène transforment les sels ferreux en sels ferriques. Les sels organiques de fer sont particulièrement sensibles à l'action de la lumière notamment le citrate et le tartrate.

Les *sels de platine* sont réduits avec facilité à la lumière, en présence d'une substance oxydable organique ; et la réduction est d'autant plus rapide que la substance organique est, elle-même, plus aisément réductible. Ce phénomène s'observe facilement ; si l'on met de l'éther en présence d'une solution de chlorure platinique, la réduction va, à la lumière solaire, jusqu'au terme métal. Le tartrate, le citrate, l'oxalate de platine, sont également réduits à l'état métallique par une exposition suffisante à la lumière. Les sel d'*or* et d'*iridium* se comportent de la même façon. La réaction peut être activée par l'intervention d'autres substances, en particulier par les sels de mercure.

Les *sels de chrome* sont, comme les précédents, réduits; la réaction est particulièrement nette avec les dichromates, qui sont transformés d'abord en chromate neutre et acide chromique; puis la réaction se poursuivant sur l'acide chromique, ce dernier est décomposé à son tour en chromate d'oxyde de chrome $Cr^2O^3CrO^3$ et oxygène. Cette propriété des sels de chrome a reçu d'importantes applications industrielles. Si l'on ajoute au dichromate de la gélatine, le phénomène se complique et devient beaucoup plus intéressant. La gélatine dichromatée s'insolubilise dans l'épaisseur de la couche sous l'influence de la lumière, et ceci proportionnellement à l'intensité de la lumière qui l'a pénétrée. On attribue généralement cette insolubilisation à une oxydation, mais en réalité ce n'est pas l'oxydation de la gélatine qui l'a rend insoluble, c'est le fait de sa combinaison avec le sel à base de chrome, résultant de la réduction du dichromate. L'insolubilisation n'est, d'ailleurs, que l'un des côtés du phénomène; non seulement aux points insolés la gélatine est devenue insoluble, mais encore elle est devenue imperméable, et a perdu la propriété de se gonfler dans l'eau ; elle repousse même l'eau et l'humidité à la façon d'un corps gras. C'est sur ces propriétés que reposent les nombreux procédés de photocopie.

Les *sels de manganèse* subissent une réduction; cette action est très connue de ceux qui fréquentent les laboratoires. Les sels manganiques stables sont cependant assez rares ; le phosphate est l'un des mieux étudiés jusqu'ici avec l'oxalate manganique. Les applications en photographie, n'ont pas été heureuses et demandent des précautions infinies et de fastidieuses manipulations.

Les *sels mercuriques* sont eux aussi réduits à l'état de sels mercureux, et cette réduction, comme les précédentes, est facilitée par la présence de substances organiques. Le nitrate mercureux au contact des substances organiques, et exposé à l'action chimique des rayons solaires est réduit; il se forme très vraisemblablement un nitrate mercureux basique, dont la formule serait $xHg^2(NO^3)^2, yH^2O$; rien de visible ne manifeste cette modification, mais si l'on opère par exemple, avec une feuille de papier sensibilisé au nitrate mercureux, on peut y révéler une image par l'usage d'un révélateur réducteur. On a reconnu que la valeur du rapport $\frac{y}{x}$ croît avec le temps d'exposition.

Le révélateur utilisé peut être une solution de sulfate ferreux acidulée par de l'acide tartrique. L'image développée a une belle couleur noire, elle est constituée par du mercure métallique. Le tartrate basi-

que, obtenu en traitant le carbonate mercureux par l'acide tartrique, est beaucoup plus sensible, et noircit immédiatement et directement à la lumière.

L'oxalate mercureux exposé à la lumière se transforme en un sous-oxalate brun, $mHg, nHg^2C^2O^4$; l'oxalate basique $mHg^2O, nHg^2C^2O^4$, est encore plus sensible ; l'oxalate de mercure-ammonium $(NH^2Hg)\ 2C^2O^4$, qui peut s'obtenir directement en traitant de l'oxalate mercurique par de l'ammoniaque, noircit très facilement à la lumière ; il se forme un sous-oxalate de mercure-ammonium, d'après la réaction :

$$m\ (HgNH^2)\ ^2C^2O^4 = nHgNH^2\ (m-n)\ [(HgNH^2)C^2O^4] + 2nCO^2.$$

Les *sels de cobalt*, en particulier l'oxalate, sont généralement réduits ; il en est de même des *sels de molybdène*, de *tungstène* et des sels d'*uranium* ; *diazosulfites* et *des tétrazosulfites*.

La *dihydrothio-paratoluidine*, connue sous le nom de primuline ; diazotée, donne un diazoïque instable à la lumière, et dont on s'est servi en photographie. Il faut remarquer, d'autre part, que les diazoïques sont généralement instables à la lumière. Il existe, du reste, un très grand nombre d'autres substances influencées de la sorte, et nous n'avons pu en citer que quelques-unes.

Radiations lumineuses : spectroscopie. — La composition chimique des corps a une influence extrêmement intéressante, et qui a donné lieu à des applications fort heureuses, sur la nature de la lumière qu'ils émettent quand on les porte à une température suffisante pour qu'ils deviennent lumineux, et soient source de lumière. On constate que la lumière est dans ce cas, une propriété moléculaire.

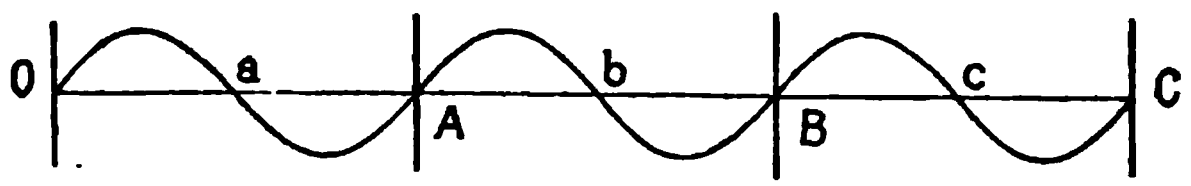


Fig. 68.

Expliquons-nous : la lumière comme le son, est due à un mouvement périodique qui se propage suivant les mêmes lois, mais dont la période est infiniment plus courte. Les rayons, à proprement parler, ne sont pas colorés ; chez eux, il n'y a rien d'autre qu'un certain pouvoir d'exciter la sensation de telle ou telle couleur ; les couleurs ne sont, dans l'objet, qu'une disposition à réfléchir tel ou tel rayon plus abondamment que le reste ; dans le rayon, elles ne sont qu'une disposition à propager tel ou tel mouvement jusqu'au sensorium, mais, dans

celui-ci, elles sont la sensation de ce mouvement sous forme de couleur.

Un rayon de lumière non homogène, traversant un prisme, est non seulement réfracté, mais encore dédoublé en radiations de diverses réfrangibilités et la lumière, au sortir du prisme, projetée sur un écran, y donne un spectre vivement nuancé généralement.

L'origine de ce spectre est toute entière dans ce fait que les vibrations provenant du rayon lumineux originel, diffèrent entre elles par la période de leurs mouvements, absolument comme, en acoustique, diffèrent des sons de hauteurs différentes.

Donc, chaque radiation émise par une source lumineuse peut être assimilée à une ondulation, analogue à l'onde sonore émise par un instrument de musique. La réfrangibilité correspond à la hauteur du son, c'est-à-dire à la durée d'oscillation caractéristique du son musical transmis. On peut donc définir une radiation lumineuse, soit par le nombre de vibrations qui l'engendrent, soit par sa longueur d'onde dans le milieu donné ; c'est-à-dire, par l'espace qu'elle parcourt pendant la durée d'une période ; en appelant λ cette longueur d'onde, on aura le nombre de vibrations v, connaissant la vitesse V dans le milieu, par la formule d'acoustique :

$$v = V\lambda^{-1}.$$

Cette longueur d'ondulation λ est une propriété réellement spécifique qui caractérise et définit un rayon d'une manière parfaitement rationnelle. On est à même de la déterminer aujourd'hui avec une exactitude rigoureuse.

Tous les corps portés à l'incandescence deviennent source de lumière ; et cette lumière fournit, lorsqu'elle traverse un prisme, un spectre plus ou moins continu, et dans lequel prédominent ou manquent, certaines radiations. Très pâles généralement, elles sont formées seulement de lignes brillantes et distinctes, qu'on appelle raies, et dont le nombre et la position varient avec la nature de la substance, mais sont toujours identiques pour une substance donnée ; elles en sont donc caractéristiques.

Ces spectres, dits *Emissifs*, sont caractéristiques de la substance gazeuse qui émet la lumière. Les raies spectrales ont une réfrangibilité déterminée. Les radiations les plus réfrangibles, situées dans le violet, sont celles qui possèdent les vibrations les plus rapides, et par conséquent les longueurs d'onde les plus courtes ; c'est par ces longueurs d'ondes qu'on représente leur position dans le spectre. La principale des raies dus pectre fut désignée par FRAUNOFFER, par la

lettre D. Sa longueur d'onde λ est de 589 millionnièmes de millimètre.

Si l'on interpose une vapeur, un gaz, ou certaines solutions en couches convenables, entre une source de lumière donnant un spectre continu et un écran ou la fente d'un spectroscope, le spectre primitivement continu devient discontinu ; on y voit apparaître un certain nombre de raies sombres occupant exactement la place des raies brillantes données par la vapeur, le gaz ou le liquide portés à incandescence. On dit que la vapeur, le gaz, la solution absorbent les radiations qu'ils sont capables d'émettre. Ce phénomène a reçu le nom de renversement des raies, et le spectre obtenu, celui de spectre d'absorption. Le principe de ce phénomène a été énoncé par Euler, comme suit : « Un corps absorbe les radiations qu'il peut lui-même produire ».

Le phénomème observé est quasiment général ; presque chaque fois, qu'on interpose une substance transparente entre le spectroscope et une source de lumière donnant un spectre continu, on observe un spectre discontinu donnant des lignes, des bandes, des espaces parfois assez grands, complètement obscurs ; quelques radiations lumineuses se sont trouvées absorbées par la substance interposée, et ces radiations toujours les mêmes pour un même composé, peuvent servir à le caractériser.

On a longtemps cru que dans un gaz ou une vapeur incandescents, les radiations étaient émises ou absorbées par les atomes des corps composants ; ceux-ci sembleraient donc apporter dans l'image spectrale leurs raies caractéristiques. Il semble qu'il n'en soit rien, et que ce sont les molécules qui vibrent et provoquent dans l'éther, la formation d'ondes synchrones avec leurs mouvements. Si tous les composés halogènes d'un même métal semblent donner un même spectre (ce qui est contraire à ce que nous venons de dire, les molécules ayant changé) ; cela tient uniquement aux phénomènes qui se passent dans la vapeur incandescente ; et l'on peut dire, d'une façon très générale, que les composés donnent les images spectrales qui leur appartiennent et les caractérisent, pourvu qu'ils existent à la température où l'on fait l'expérience. Les molécules étant la source de lumière, les spectres sont caractéristiques de l'espèce chimique, mais seulement dans des conditions spéciales ; le spectre d'un sel n'est généralement caractéristique que du ou des métaux qui le composent. Il résulte même des recherches de M. Lecoq de Boisbaudran que les raies spectrales des métaux classés par leur réfrangibilité, sont placées comme les propriétés chimiques, suivant l'ordre des poids atomiques Cette affirmation n'a

encore été bien vérifiée que pour les métaux alcalins et alcalino-terreux ; il est probable que la loi est vraie dans toute sa généralité, mais il reste encore à la dégager. TROOST ET HAUTEFEUILLE, ayant étudié différents spectres ont résumé leurs conclusions comme suit : En allant du carbone au zirconium, c'est-à-dire des métalloïdes aux métaux, l'on rencontre des rayons de plus en plus réfrangibles.

Les spectres présentent chacun trois maxima d'intensité lumineuse, formés par des groupes de raies brillantes. En passant du carbone au zirconium, les trois maxima s'avancent de plus en plus vers le violet.

M. LECOCQ DE BOISBAUDRAN a été plus loin dans cette voie, et il a cherché à expliquer l'influence des poids atomiques et moléculaires. « La force qui tend à ramener la molécule vers son centre de mouvement, dit-il, est la réaction de l'éther sur la molécule, réaction qui est constante pour une même vitesse. mais qui varie lorsque le rapport des masses, éther et molécule, vient lui-même à changer. Il en résulte que la molécule lourde sera ramenée vers son centre d'équilibre, avec moins d'énergie que l'autre, et conséquemment elle emploira plus de temps à accomplir une oscillation autour de ce point : la longueur d'onde sera plus grande. Un même métal forme plusieurs raies ? On peut expliquer ce fait en disant que la molécule exécute une suite de vibrations distinctes constituant une sorte de cycle, à la fin duquel elle se retrouve exactement dans la phase initiale ».

Cette théorie explique les diverses particularités des spectres en supposant les molécules animées de divers mouvements. Le plus simple de tous ces mouvements, la rotation autour d'un axe, ne donnerait rien si la molécule était de révolution autour de cet axe. Mais si la molécule présente des inégalités, celles-ci, en tournant, produiront des ondes plus ou moins espacées. Du nombre des inégalités et de leurs positions relatives, dépendra la formation d'un premier spectre qui sera le groupe de raies caractérisques de la molécule, l'unité, l'élément dont seront formées les diverses parties du spectre entier. Si la molécule ne possédait qu'un simple mouvement de rotation, son spectre serait donc réduit à un seul groupe de raies, n'ayant pas d'analogues dans les autres parties de l'échelle lumineuse.

On peut supposer ensuite que l'axe de la molécule est animé d'un mouvement de translation sur un orbite elliptique, probablement très excentrique ; ce qui conduit à des vitesses de la molécule très différentes suivant qu'elle se trouve à l'aphélie ou au périhélie. Le maximum d'amplitude des vibrations, le maximum d'éclat des raies, par consé-

quent, coïncidant avec le passage à ce dernier point ; les longueurs d'onde des raies peuvent toutefois changer, car les périodes d'émission des ondes considérées en ces points, seront réglées par les passages des inégalités de la molécule au méridien hélio-centrique, c'est-à-dire que les ondes donnent naissance, lorsque les inégalités coupent la ligne de force qui relie la molécule au centre d'attraction. Les longueurs d'onde seront donc proportionnelles au temps entre deux *midis* ou deux *minuits* d'un point de la surface de la molécule. Si la trajectoire était un cercle, le spectre ne changerait pas, mais il n'en est pas de même avec l'excentricité de l'ellipse.

Dans ces conditions, « si la rotation est de même sens que le mouvement de translation, le passage au périhélie augmente la durée de ce que Lecoq de Boisbaudran appelle le *jour héliaque* et par conséquent les longueurs d'onde, mais les rapports de position des inégalités ne sont pas changés, et le groupe caractéristique tout entier se transporte vers le rouge. Si les deux mouvements sont de sens contraire, le passage au périhélie produit un effet inverse, et le groupe se transporte vers le violet. Si la molécule exécute plusieurs rotations dans le voisinage du *périhélie* « le déplacement du groupe caractéristique ne sera pas de même grandeur pour deux rotations successives, puisque la vitesse de la molécule sur son orbite aura varié en passant d'un point à un autre et que le rayon de courbure de l'orbite, ne sera pas non plus le même ; il se formera donc un certain nombre de groupes, semblables au groupe caractéristique élémentaire, et placés dans le spectre, à des distances qui seront proportionnelles à la durée du jour héliaque à la surface de la molécule, variations dont le maximum sera atteint au périhélie. Le groupe qui se formera en ce point sera donc le plus brillant, et les autres perdront de l'éclat, à mesure qu'ils auront été formés à une plus grande distance du *périhélie*. Dans le premier cas, le groupe formé au périhélie sera celui dont la période de vibration aura été la plus allongée, et formera la partie la plus lumineuse et la moins réfrangible d'une bande, dont les autres groupes caractéristiques formeront l'ombré décroissant, et cet ombré sera porté vers le violet. Dans le second cas, on observe des effets analogues, mais dans le sens opposé. Le groupe élémentaire le plus brillant sera formé des rayons les plus réfrangibles, et l'ombré lumineux se portera vers le rouge.

On a ainsi le *spectre de second degré*, composé d'une large bande formée d'un certain nombre d'éléments ou groupes caractéristiques, tous semblables entre eux, et perdant graduellement en intensité à

mesure qu'ils s'éloignent d'un point fixe de l'échelle lumineuse. Si l'on suppose ensuite que la trajectoire elliptique se déplace elle-même dans l'espace, les spectres de second degré pourront, à leur tour, être portés tout d'une pièce vers le rouge ou vers le violet, suivant le sens relatif des mouvements. Le rapport des deux vitesses de translation indiquera le nombre des répétitions du spectre de second degré, ainsi que les distances relatives de ses spectres partiels sur l'échelle lumineuse. Enfin, ce spectre compliqué formant un vaste ensemble, peut lui-même se reproduire suivant la loi des harmoniques, car on doit admettre qu'on peut, comme en acoustique « passer aux harmoniques supérieures par suite d'une augmentation notable de la force vive appliquée aux molécules ; mais ici encore, certaines harmoniques pourront se produire plus facilement que d'autres. On a ainsi la synthèse complète d'un spectre lumineux. »

Ces idées théoriques très remarquables et qui méritent d'être retenues, ont conduit M. Lecoq de Boisbaudran à un certain nombre de belles expériences, d'où il a pu conclure que les raies d'un spectre, loin d'être placées au hasard sur l'échelle des longueurs d'onde, dérivent d'une ou plusieurs raies primitives formant un groupe élémentaire, lequel, en subissant des augmentations ou diminutions successives de longueurs d'onde, se répète sur l'échelle lumineuse sans changer d'aspect général. De même que les ondes sonores, les vibrations lumineuses peuvent se reproduire par harmonique, et la facilité de reproduction n'est pas la même pour toutes les harmoniques. Dans l'intérieur d'une famille naturelle, la longueur d'onde moyenne des groupes élémentaires est fonction des poids atomiques, de telle sorte que pour les corps du même type chimique, la forme générale des spectres subsiste, tout en étant graduellement modifiée sous l'influence du changement de masse des molécules. Dans une série de spectres analogues, les harmoniques correspondants ont des longueurs d'onde moyennes d'autant plus grandes, que le poids des molécules similaires sont plus considérables. Le parallélisme de la marche des propriétés chimiques et des raies spectrales permettra de faire un jour l'histoire chimique d'un corps à la seule inspection de la lumière qu'il émet. Enfin, l'étude des spectres vient à l'appui de la théorie des types et de substitution (vue au début de l'ouvrage) ; car les substitutions successives laissent, chaque fois au type spectral, ses traits principaux et ne le modifient que graduellement.

Il suffira donc de déterminer la longueur d'onde des raies caractéristiques de chaque élément, pour pouvoir en retrouver des traces infi-

nitésimales, en provoquant l'incandescence et la vaporisation de la substance à examiner, fixant la longueur d'onde des raies obtenues et la rapportant à des mesures précédemment faites. L'important est, on le voit, de déterminer avec exactitude la longueur d'ondes des raies : on utilise, pour cela, un appareil spécial qui permet d'étudier le spectre avec facilité, c'est le spectroscope.

Dans cet instrument, la lumière à analyser éclaire une fente étroite ; un ou plusieurs prismes la dispersent et l'étalent en spectre. On reçoit tous les rayons issus du prisme sur une lentille convergente qui les réunit en son plan focal, et on examine, à l'aide d'une petite loupe, le spectre ainsi obtenu.

Cet instrument permet d'obtenir un spectre très pur, et de fixer avec exactitude la position des raies observées. A cet effet, on fait tomber l'image du spectre sur celle d'une échelle divisée de position invariable ; la même lunette qui reçoit à travers le prisme, les rayons formant le spectre, reçoit, par réflexion sur la surface de celui-ci, d'autres rayons qui fournissent l'image d'une fine division obtenue par reproduction photographique, et vivement éclairée par derrière, à l'aide d'une bougie ou d'un petit bec de gaz.

Nous ne pouvons entrer ici dans l'étude détaillée du spectroscope et de ses accessoires ; on la trouvera dans le beau traité de G. Salet : *Analyse spectrale* et aussi, dans le volume de Lefèvre : *Spectrométrie*. Lorsqu'on veut avoir un spectre très dispersé, ce qui est souvent nécessaire afin de voir certains détails qui échapperaient avec un spectroscope ordinaire à un prisme, on met une série de prismes en succession. Le spectroscope est alors dit polyprismatique. Le réglage de tels instruments est assez délicat ; aussi est-il très utile de graver sur la plate-forme qui supporte les prismes, des traits de repère permettant de retrouver facilement la position des prismes, où pour chaque couleur la déviation est au minimum. Dans ces appareils polyprismatiques, le spectre se présente comme une longue bande d'étoffe nuancée, irrégulièrement rayée par une multitude de stries verticales brillantes ou noires.

Pour être caractérisées au spectroscope, les espèces chimiques doivent être portées à une température telle que, devenues source de lumière, elles soient capables de donner, le spectre qui leur est particulier ; ce qui permet de déterminer la longueur d'onde des raies qui les caractérisent. Pour déterminer ces longueurs d'onde, on peut utiliser diverses méthodes ; celle qui est le plus en faveur auprès des chimistes, est la méthode dite *graphique*.

Voici, schématiquement, comment on l'applique : sur une feuille de papier quadrillé au millimètre, on porte, en abscisses les degrés de l'échelle micrométrique que l'on inscrit, de 10 en 10, chaque division étant représentée par un millimètre. En ordonnées, on porte les longueurs d'onde de 400 à 780, en les inscrivant, également, de 10 en 10, et représentant l'unité par un demi-millimètre. On observe, ensuite, sur l'échelle, la position exacte d'une raie caractéristique; la raie double du sodium, par exemple ; et on règle, à l'aide d'une vis de rappel, la position du micromètre, de façon que le milieu de l'intervalle des deux raies soit exactement en face de la position 50. Cela fait, on porte 50 sur la ligne des abscisses, et 589 sur celle des ordonnées. On recommence sur une série d'autres raies, obtenues avec différents métaux en portant chaque fois, aux abscisses, le degré observé de l'échelle, et aux ordonnées la longueur d'onde calculée qu'on trouve dans les ouvrages spéciaux. En réunissant ces points, on obtient une courbe continue, d'autant plus exacte que le nombre de points de repère aura été plus grand. Cette courbe permet de déterminer immédiatement la longueur d'onde qui correspond à une déviation observée de l'échelle, ou réciproquement. On utilise souvent un quadrillage plus large, qui permet d'atteindre une plus grande précision.

Nous ne nous étendrons pas ici sur la technique spectroscopique, qui nous entraînerait trop loin, et qu'on trouvera dans les ouvrages précédemment cités. Nous devons dire quelques mots des services que cette méthode de chimie physique a rendus à la science chimique : grâce à l'analyse spectrale, nous avons pu non seulement arriver à la connaissance de la composition des mondes célestes et de leur atmosphère, mais aussi, ce merveilleux moyen d'analyse nous a permis de découvrir un grand nombre d'éléments nouveaux. Les recherches de Lecoq de Boisbaudran, de Cognac, à ce sujet, sont assez connues pour qu'il soit inutile d'en faire mention. D'autre part, si ce n'est pas à l'analyse spectrale elle-même que nous devons la découverte de l'argon, le nouveau gaz constituant de l'air ; elle a rendu, néanmoins, les plus grands services dans l'étude de cette nouvelle substance, et a permis d'y découvrir d'autres constituants, le néon et le crypton. Entre les mains du Dr Henocque, elle a rendu d'inappréciables services à la biologie théorique et expérimentale, et elle y jouit aujourd'hui d'une confiance méritée comme moyen d'analyse et de diagnostic médical rapide.

Les services qu'elle a rendus à la chimie ne s'arrêtent pas au domaine de la chimie analytique ; et l'industrie a su tirer profit de son enseignement, à tel point que les procédés les plus simples de l'analyse

spectrale sont aujourd'hui aussi bien du domaine du métallurgiste et du biologiste, que de celui de l'astronome et du physicien.

Applications spectroscopiques

Spectrophotométrie. — Comme nous venons de le voir, les indications données par le spectroscope sont de nature essentiellement qualitative. On a, néanmoins, reconnu que l'analyse quantitative pouvait retirer d'utiles indications de la mesure de l'affaiblissement qu'éprouvent certaines des radiations lumineuses, en traversant des milieux transparents colorés.

Cette science est la *spectrophotométrie*.

Les méthodes qu'elle utilise sont : la comparaison directe ; la détermination du coefficient d'absorption ; l'apparition ou la disparition de certaines bandes.

Dans le premier cas, on compare, comme il est indiqué, un liquide coloré, dont la concentration est inconnue, avec un liquide de même nature mais de composition connue. Cette comparaison se fait en examinant à l'aide d'un spectroscope ordinaire, ou d'un spectrophotomètre, les deux spectres d'absorption donnés par les liquides à comparer, en opérant absolument comme dans l'analyse colorimétrique (1), c'est-à-dire en cherchant à réaliser l'égalité de teintes en faisant varier les épaisseurs des liquides à comparer, ou en diluant le plus concentré jusqu'à obtenir une absorption qui soit la même ; et on applique la même formule qu'en analyse colorimétrique, à savoir : s'il faut ajouter n parties d'eau au liquide de titre connu pour l'amener à avoir une absorption identique à celle du liquide au titre inconnu de x o/o, on aura :

$$\frac{m}{100 + n}$$

comme nouveau titre, ce qui donne pour x :

$$x = \frac{100\,m}{100 + n}$$

Lorsqu'on n'a pas de liquide titré pour effectuer la comparaison précédente, on peut opérer d'une autre façon. Soit un faisceau de rayons

(1) Pozzi-Escot. *Traité d'analyse volumétrique et colorimétrique*, Dunod, éditeur, 1900.

lumineux dont l'intensité soit q, et dirigeons-le à travers une solution colorée telle qu'il en sorte avec une intensité $\frac{q}{n}$, c'est-à-dire qu'il soit affaibli dans le rapport $\frac{1}{n}$. L'expérience montre, que si on répète ce passage m de fois, l'affaiblissement devient $\frac{q}{nm}$ c'est-à-dire que le rapport $\frac{1}{n}$ est constant quelle que soit l'intensité première du rayon lumineux. On conçoit que dans ces conditions, il soit possible de comparer numériquement deux solutions d'une même solution colorée, en indiquant les épaisseurs des deux solutions produisant la même absorption ou le même affaiblissement d'un même faisceau lumineux

On appelle *coefficient d'extinction* l'inverse de l'épaisseur qui produit un affaiblissement constant, déterminé une fois pour toutes ou, plus exactement, le logarithme changé de signe, de l'intensité que possède le faisceau, après avoir traversé une solution d'épaisseur connue de la substance, l'intensité incidente étant prise comme unité.

Ce coéfficient d'extinction pour une même matière colorante est proportionnel à l'épaisseur. En effet, soit q l'intensité lumineuse initiale, q' l'intensité lumineuse après passage à travers une solution colorée d'épaisseur m, ε le coefficient d'extinction, c la concentration. Pour une solution de concentration c, l'on a par définition :

$$\varepsilon = - c \frac{\log q'}{m.}$$

Pour une série de concentrations successives c, c', c'', c''', on aurait des coefficients d'extinction ε, ε', ε'', ε''', d'où le rapport dit d'absorption suivant :

$$\frac{c\alpha}{\varepsilon} = \frac{c'\alpha'}{\varepsilon'} = \frac{c''\alpha}{\varepsilon'''} \ldots = \text{constante.}$$

d'où :

$$\frac{c\alpha}{\varepsilon} = \text{constante} = A.$$

A étant établi une fois pour toutes, la connaissance de ε permet de trouver c : $c = Am\varepsilon$. On détermine A une fois pour toutes avec une solution titrée ; il n'y a plus ensuite qu'à mesurer le coefficient d'absorption ε de la solution à titrer pour en tirer, c. Il faut opérer avec une lumière homogène.

Les appareils qui permettent de déterminer avec exactitude le coefficient d'absorption, portent le nom de spectrophotomètres. Nous ne pouvons entrer ici dans la description de ces appareils, qui sont nombreux, et reposent sur des principes d'optique très divers. On en pourra consulter la description dans le supplément du dictionnaire de Würtz, ou dans la thèse de Branley (1); les plus connus sont les spectrophotomètres de Vierordt, de Glanhn, de Gové, de Tramin, de Gouy ; auxquels se sont ajoutés plus récemment le spectrophotomètre de Hufner, instrument préféré en Allemagne, et qui est basé sur la polarisation des rayons colorés, et enfin le spectrophotomètre différientiel sans polarisation de d'Arsonval (2), qui présente, sur tous les appareils de ce genre, l'avantage d'une grande simplicité de construction et de manipulation, qui en rendent l'usage très pratique.

Jusqu'à présent, l'analyse spectrophotométrique n'a guère été généralisée ; elle le mériterait, cependant ; et l'on peut conclure des résultats remarquables qu'elle a donnés en chimie biologique, des services qu'on serait en droit d'en attendre dans les autres branches du domaine chimique On l'a vu, du reste, quand le docteur Henocque a montré l'importance de l'étude diaphanomoscopique du lait, et la simplicité de cette méthode lactoscopique. Nous signalerons simplement aussi les résultats acquis dans l'étude de l'urine et des pigments. C'est un merveilleux sujet d'études largement ouvert à l'initiative des savants, et qui nous ménager sans doute, plus d'une surprise.

Fig. 69.

L'appareil imaginé par le Dr Hénocque (fig. 60), et appliqué à la biologie, est d'une simplicité remarquable, et mérite, à ce titre, d'être cité.

(1) Branley. *Dosage de l'hémoglobine dans le sang*. Thèse de Paris, 1882.
(2) d'Arsonval. Societé de biologie, 18 mai 1889.

Il porte le nom d'*hématoscope*, mais peut être utilisé pour toutes sortes de recherches autres que celles sur le sang ; c'est un prisme creux, d'angle très aigu, formé par deux lames de verre, de largeurs inégales, *li* et *ls*, maintenues en contact par une de leurs extrémités, et écartées, à l'autre bout, de 0,300 millimètres ; cet écartement est maintenu par deux agrafes en laiton nickelé fixées sur la lèvre inférieure. L'appareil porte une division en 60 millimètres. Il suffit de multiplier chacun des chiffres de cette échelle par 5 pour avoir l'épaisseur au point correspondant. Pour examiner une substance, on l'introduit dans l'hématoscope, et on fait jouer celui-ci devant la fente d'un spectroscope à vision directe, et on le déplace jusqu'à ce qu'on observe le phénomène voulu : généralement la formation de bandes comprises entre des raies de longueurs d'ondes connues (1).

Matière radiante. Les théories modernes de la matière. — Quand on fait passer un courant électrique dans une ampoule de verre, dans laquelle on a fait le vide à 1 cm³ de mercure, et à laquelle on a soudé deux électrodes en platine, on perçoit un phénomène lumineux souvent très beau.

Le vide s'illumine; une colonne lumineuse part de l'électrode positive, ou anode, et vient se terminer à une petite distance de l'électrode négative, ou cathode. C'est la lumière positive. Elle est sensible au champ magnétique. A mesure qu'on augmente le vide, la lumière positive augmente de volume, jusqu'à remplir l'ampoule dans laquelle elle se divise en couches alternatives, brillantes et obscures, en *strates*. A mesure qu'on diminue la pression, et pour des pressions de 1/100 de millimètre, l'espace obscur qui entoure la cathode augmente beaucoup, et celle-ci s'entoure d'une gaine lumineuse, et *émet des rayons*. On a donné à ceux-ci le nom de *rayons cathodiques* et, pour des pressions suffisamment faibles, ils atteignent les parois du tube à décharge, et excitent alors, sur le verre, une phosphorescence de couleur particulière qu'on observe sur les tubes faits spécialement dans ce but, et dits *tubes* de *Crookes*. Ces rayons sont déviés par un champ magnétique. Ils sont invisibles par eux-mêmes, mais jouissent de la curieuse propriété de rendre phosphorescents certains corps : le verre, la fluorine, le sulfure de zinc, etc. En disposant la cathode en forme de miroir, on peut diriger les rayons cathodiques sous forme de faisceau parallèle ou convergent dans une direction voulue.

(1) Pour les détails complets, voyez les trois volumes du Dr Hénocque sur la spectroscopie biologique dans l'Encyclopédie Léauté.

Ces rayons cathodiques jouissent de remarquables propriétés dont les applications sont aujourd'hui bien connues du grand public. Un très grand nombre de substances minérales ou organiques s'illuminent brillamment quand on les expose aux rayons cathodiques : le diamant devient vert ; le sulfure de zinc, vert bleuâtre ; la craie, orange ; le vert d'urane, vert jaune ; le cristal, bleu ; le bromure de baryum, bleu ; et la durée de cette phosphorescence est souvent assez considérable ; le verre, notamment reste lumineux plusieurs minutes après que l'action des rayons a cessé ; si l'on dispose sur le trajet des rayons cathodiques un obstacle mobile, il est déplacé et éloigné de la cathode. Si l'obstacle est immobile, il peut s'échauffer. M. Crookes a ainsi fondu du platine ; mais la propriété la plus remarquable dont jouissent les rayons de Crookes, est de donner naissance aux rayons connus sous le nom de **rayons X** ou de Rœntgen. Il a été démontré que ces nouveaux rayons émanent toujours des obstacles qui reçoivent les rayons cathodiques de Crookes, et l'intensité de ces nouveaux rayons ne dépend que du *poids atomique* de la matière constituant l'obstacle, si celui-ci est un corps simple.

Ces nouveaux rayons se propagent rigoureusement en ligne droite, traversent, sans réfraction ni réflexion, tous les corps, ne se polarisent pas ; ils impressionnent la plaque photographique, et déchargent les corps électrisés placés dans un gaz.

Nous passerons rapidement sur l'étude physique des rayons cathodiques, étude que l'on trouvera dans les mémoires de physique pure ; nous dirons seulement qu'ils traversent facilement les parois de verre, ou métalliques très minces, et conservent, néanmoins leurs propriétés. Ils se diffusent, d'autre part, avec une assez grande facilité, et dans des tubes dits *focus* qu'on utilise en radiographie, on constate qu'il y a émission de rayons suivant toutes les directions comprises dans un hémisphère ayant la lame cathode pour plan diamétral ; toutefois, l'intensité est maxima dans la direction de la réflexion régulière.

Quant aux actions chimiques qu'ils engendrent, M. Goldstein a montré que les haloïdes alcalins se colorent, par l'action des rayons cathodiques ; le chlorure de sodium en brun foncé, le bromure de potassium en bleu. Ces colorations ne sont que passagères et disparaissent toujours avec le temps. On a, en outre, trouvé que les sels ainsi irradiés présentent une réaction alcaline très nette et perdent de l'hallogène. Il doit donc se former un sous-sel ? Les sels ainsi modifiés possèdent à un très haut degré les propriétés photoélectriques. Ces réactions indiquent nettement que les rayons cathodiques agissent comme

réducteurs. C'est, du reste, ce qu'a démontré avec une grande netteté M. VILLARD. Ils réduisent le verre des ampoules focus et autres. Enfin M. LINARD a montré qu'ils ozonisent l'air.

Quel est, au juste, le mode de propagation des rayons cathodiques? On l'ignore. Probablement, il s'agit d'une émission de matière à un état de division extrême et qui serait le même pour tous les gaz ou tous les éléments. En un mot, la nature de la matière radiante se rapproche de l'hypothèse de la matière universelle Des expériences récentes semblent nous porter à admettre que l'hydrogène joue ici un rôle privilégié, et constitue le courant de matière qui circule dans les tubes à l'état radiant ; et l'on a aussi des raisons de croire que les particules radiantes proviennent d'une subdivision de l'atome hydrogène.

Certains corps (Uranium, Thorium, Radium, etc.) jouissent de la propriété d'émettre spontanément, sans aucun apport apparent d'énergie, des rayons jouissant des mêmes propriétés que les rayons cathodiques. Cette propriété a été mise en évidence en 1896 par H. BECQUEREL ; on a appelé ces corps des corps radioactifs, et les rayons qu'ils émettent des rayons cathodiques naturels.

Il s'agit ici d'une *propriété atomique*. On a pu démontrer, en effet, que ce phénomène est tout à fait différent de celui de la *phosphorescence* dont on serait tenté de le rapprocher, et qu'il se manifeste dans l'air, comme dans le vide ; que le composé ait été ou non exposé à la lumière, qu'on le fasse entrer dans quelque combinaison que ce soit, et que l'intensité de l'énergie radiante dépend uniquement de la proportion du composé présente. Quant à la source d'énergie qui alimente cette émission de rayons, elle nous est encore totalement inconnue.

L'uranium a été un des premiers métaux chez qui on ait reconnu la radioactivité ; puis, plus tard, on a trouvé que le thorium était plus puissant, plus radioactif. Enfin, M. et Mme CURIE ont découvert que les métaux baryum et bismuth extraits de la pechblende jouissaient d'une activité toute particulière et énorme. Par fractionnement successifs, ils ont extrait de ce minéral deux métaux nouveaux, à l'état de traces, mais suffisants pour permettre de les caractériser. Ce sont le *radium* et le *pollonium*, jouissant d'une puissance radiatrice considérable. M. DEBIENNE, en étudiant la radioaction du thorium, y a trouvé un nouveau métal, extrêmement actif et voisin, auquel il a donné le nom d'*actinium*.

Ces métaux ont été différenciés, d'abord, spectroscopiquement, et ensuite par la puissance de leur *radioactivité* ; c'est ainsi que les rayons du pollonium, sont arrêtés par de minces lames métalliques,

alors au contraire que ceux du radium traversent aisément des lames de verre ou de cristal d'un centimètre d'épaisseur.

Le caractère spontané de l'émission du radium est remarquable. L'intensité du rayonnement émis par les sels de baryum radifère augmente en effet, jusqu'à quintupler quelques jours après la préparation. La dépense d'énergie est également très apparente. Les rayons du radium ozonisent l'air et rendent phosphorescent le sel qui les entoure, surtout si c'est du chlorure ou du bromure ; on réalise ainsi une source de lumière qui semble ne consommer aucun travail ; cependant l'énergie totale rayonnée par un centimètre carré de matière, sous une épaisseur de 1 mm. correspond à une dépense de 1 joule en 600 heures environ. Un gramme de radium donnerait 100 calories par heure. Sa puissance radioactive est 50.000 fois supérieure à celle de l'uranium. Enfin il jouit de la curieuse propriété de développer une radioactivité induite chez les substances ordinairement inactives ; le phénomène se produit à distance ; on peut communiquer ainsi a du zinc une radioactivité égale à 50 fois celle de l'uranium ; elle disparaît ensuite avec le temps et en quelques heures.

D'après les recherches récentes, le radium serait un métal appartenant au même groupe que le calcium, le strontium et le baryum. Son poids atomique, suivant Runge et Precht, serait voisin de 258 ; il donne un spectre possédant plusieurs lignes bien définies ; deux sont particulièrement caractéristiques ; l'une de longueur d'onde de 3649,71 l'autre d'une longueur d'onde de 3814.58 ; ces lignes permettent de rechercher le radium au spectroscope.

Les émanations du radium font prendre au cristal une couleur violette, et produisent une grande quantité de modifications chimiques. Leur action physiologique et très forte ; quelques milligrammes placés à proximité de la peau produisent en quelques heures une blessure difficile à guérir. Son caractère le plus singulier, néanmoins, est sa propriété de verser des torrents d'émanations bien analogues aux rayons de Rœntgen, mais en différant par certains points. Ces émanations du radium sont de trois sortes : une première sorte est analogue aux rayons de Rœntgen, qui sont dans les idées actuelles des particules plus petites que les atomes, identiques à la matière au quatrième état, ou état ultra-gazeux, ce que Lodge a appelé des charges ioniques séparées des corps, et conservant leur individualité et leur identité ; nous les appellerons des *électrons* libres. Ces électrons ne seront pour nous ni des ondes d'éther, ni une forme d'énergie, mais des substances possédant l'inertie. Les électrons, mis en liberté jouissent d'une faculté de

pénétration énorme ; ils déchargent un électroscope à distance. et impressionnent une plaque photographique à travers des lames métalliques épaisses. Dans toutes leurs actions, ils se comportent comme un brouillard ou une vapeur; ils sont mobiles, et emportés par un courant d'air auxquels ils donnent momentanément un pouvoir conducteur ; si on fait agir sur eux un champ magnétique, ils sont déviés ; ils émanent du radium avec une vitesse initiale égale au dixième de celle de la lumière, mais leur vitesse se ralentit bien vite par suite des collisions inévitables soit entre eux, soit avec les atomes de l'air.

La seconde espèce d'émanations du radium est différente. Elles ne traversent pas les obstacles ; ne sont pas influencées par les champs magnétiques ; renferment plus d'énergie que les rayons ordinaires, et impressionnent plus vivement une plaque photographique ; leur masse est plus grande, et RUTHERFORD a démontré que ce sont des corpuscules chargées positivement. La troisième espèce de rayons se rapproche des premiers par toutes ses propriétés, sauf qu'ils sont insensibles à toute action magnétique.

On a cherché à calculer la grosseur et le poids de ces particules dans les *électrons* ; d'après William CROOKES, la masse d'un électron est égale à la sept-centième partie de celle d'un atome hydrogène soit à 3×10^{-26} grammes. Sa vitesse serait de 2.10^3 par seconde suivant THOMPSON, et son énergie cinétique, calculée par BECQUEREL, serait de 10^{17} erg., par milligramme ; un centimètre carré de surface radioactive serait capable de faire rayonner dans l'espace un milligramme de matière pendant un million d'années.

« L'extrême faiblesse et l'extrême éparpillement des électrons dans l'atome expliquent leur pouvoir pénétrant ; tandis que les ions (1) plus massifs, sont arrêtés par des intercollisions, en passant parmi les atomes, au point d'être presque complètement arrêtés par la plaque matérielle la plus mince, les électrons passent à travers les corps opaques ordinaires presque sans la moindre difficulté.

« Ces émanations produisent sur des écrans phosphorescents des effets différents. Les électrons affectent fortement un écran de platinocyanure de baryum, et seulement d'une façon très légère un écran de sulfure de zinc de SIDOT. D'autre part, les ions, lourds, massifs, insen-

(1) Nous verrons plus loin en électro chimie ce qu'on appelle un ion ; c'est une particule atomique chargée d'électricité et qui se meut dans les liquides avec une grande vitesse. Si on introduit un acide dans l'eau, il donne des ions. Ainsi l'acide chlorhydrique donne des ions H et des ions Cl. La force d'un acide se mesure par le nombre de ions H qu'il donne en présence de l'eau.

sibles à l'action de l'aimant, affectent l'écran de sulfure de zinc très fortement, et l'écran de platino-cyanure de baryum d'une façon bien moindre (W. Crookes).

Si l'on fait tomber quelques grains imperceptibles de radium sur un écran de sulfure de zinc, la surface de celui-ci est immédiatement parsemée de petits points brillants d'une lumière verte. La surface de l'écran est sillonnée d'étincelles lumineuses, répandues sur toute la surface et qui paraissent et disparaissent instantanément. Si on met un morceau solide de radium sur l'écran, on y produit un nombre tellement grand d'étincelles, qu'il présente l'aspect d'une mer lumineuse en furie ; et les étincelles successives, dit Crookes, présentent l'aspect d'atomes d'une lumière intense semblables aux étoiles éparses sur un ciel noir. Il est probable que, dans ce phénomène, ce qu'on voit, en réalité, c'est le bombardement de l'écran par les particules positives précipitées par le radium avec une vitesse comparable à celle de la lumière. Chaque particule n'est rendue visible que par la perturbation latérale énorme produite par son choc sur la surface sensible, exactement de la même façon que chaque goutte d'eau tombant sur la surface d'une eau tranquille n'est pas perçue en tant que goutte d'eau, mais en raison de la légère éclaboussure qu'elle cause au moment du choc, des rides et des vagues qui en découlent et vont en s'élargissant en cercles d'ondes.

Les faits qui précèdent, soigneusement analysés peuvent nous permettre d'entrer, plus avant que nous ne l'avons fait jusqu'ici, dans l'intimité de la matière.

Il ne s'agit encore là que d'hypothèses, que les faits ne confirment pas encore tout à fait, mais il est du devoir du chimiste d'être audacieux dans la poursuite de son but. Il ne doit pas considérer les choses comme impossibles, pour cette seule raison qu'elles n'ont pas encore été faites. Il doit se rappeler combien la vérité est quelquefois contraire à ce que semble être l'expérience.

Qu'est, au fond, la matière? Jusqu'ici nous l'avons vue composée d'atomes. Nous nous souvenons cependant (voir chapitre II), qu'un philosophe anglais, Prout, avait essayé de faire dériver tous les corps d'un corps unique, par condensation moléculaire.

Cette grande idée philosophique de l'unité de la matière, tente encore de nos jours, non seulement de hardis philosophes, mais même de vrais savants. Il semble que ce soit là un but magnifique et vraiment philosophique. On essayerait en vain de s'imaginer les conséquences qu'entraînerait un progrès dans la chimie, tel que la compo-

sition et la décomposition des corps réputés simples jusqu'ici. On a vu, il y a quelques années, un savant allemand transformer de l'arsenic en antimoine, les expériences de Fitica n'ont cependant encore rien prouvé, mais la répercussion qu'elles ont eue en chimie suffirait à nous donner une idée de la révolution que causerait une semblable affirmation étayée aujourd'hui sur des faits indubitables. Et cependant quelle grande et simple philosophie nouvelle ne résulterait-il pas si de telles généralisations venaient à se vérifier! Les substances matérielles dans toute leur diversité, pourraient être conçues comme devant leur constitution à deux ou trois espèces de matières pondérables combinées en quantités différentes.

Ce rêve, qui peut paraître chimérique, que d'aucuns rejetteront sans le moindre examen, semble vouloir s'affirmer de nos jours, comme une vérité d'expérience à brève échéance. Il a son origine tout entière dans cette matière radiante aux propriétés si singulières et si nouvelles et derrière lesquelles, se cache un mystère jusqu'ici impénétrable. Mais un mystère, pour nous qui dédaignons les rêves chimériques et les fictions, qui ne saurions admettre le règne de l'inconnu, ni aucune force supra-modiale ; un mystère, c'est un problème qu'il faut résoudre et l'homme seul peut se rendre maître de l'impossible.

Cette idée de l'unité de la matière, les corps radiants nous permettent, non certes de l'affirmer réelle, mais nous croyons voir en eux le fil conducteur vers la vérité. La matière radiante nous montre, en effet, un quatrième état de la matière, état de dissociation ultime des éléments chimiques, conduisant à cet *Electron* que nous avons reconnu être le même pour les divers corps, se rapprocher même de l'un d'eux, l'hydrogène par ses propriétés. Et nous en sommes à nous demander, sans quitter les vraisemblances et sans faire d'hypothèses qui pourraient être taxées d'exagération, vers quelle merveille — que d'aucuns voient déjà surgir à l'horizon —; cette voie nouvelle et étrange de la matière radiante nous conduira.

Est-il prématuré de relier entre eux ces faits et de voir dans la communauté de propriétés de la matière rayonnante, comme une base commune? N'y a-t-il pas quelque raison à considérer, comme l'a fait Crookes, que les phénomènes qui se passent dans les tubes de Crookes et chez la matière radiante, consistent en quelque chose de beaucoup plus petit que l'atome, fragment de matière, corpuscules ultra-atomiques, choses infiniment ténues, bien moindres et bien plus légères que les atomes? Il ne nous le semble pas. Il faut l'avouer avec orgueil, nous sommes aujourd'hui véritablement parvenus à une frontière, où

la matière et la force semblent se fondre l'une dans l'autre et il y a tout lieu de croire que ce passionnant problème de l'avenir, trouvera sa solution sur cette frontière et même au delà.

Déjà en 1888 William Crookes soutint devant la *Chemical Society* de Londres, dont il était alors le président, que tous nos divers éléments chimiques sont formés d'une seule et même substance primordiale. Il était même allé plus loin et il avait essayé de montrer que les atomes des éléments chimiques n'ont pas une vie éternelle, mais partagent avec le reste de la création les attributs de la décrépitude de la mort. Bref, depuis un quart de siècle environ, tant en Europe qu'en Amérique, un vent de révolution souffle en chimie et l'on tend de plus en plus à admettre que les poids atomiques ne sont pas des quantités invariables. Il y a là toute une théorie nouvelle de la matière, en voie d'élaboration, et nul ne saurait prédire ce qu'il en adviendra (1).

Il nous a semblé utile, nécessaire et intéressant, d'insister sur ce sujet et de montrer rapidement où il a pu trouver naissance et un point d'appui suffisant. Ces idées toutes théoriques, alors que Crookes les émettait, ont conduit à supposer qu'au delà de l'uranium il existait d'autres éléments ; de la même façon que Mendeleeff avait pu prédire l'existence du gallium et du scandium, grâce à la table périodique. Et cela en admettant que les éléments possèdent un point de dissociation dépendant de la grandeur de la masse moléculaire. Appliquant aux éléments l'idée Darwinienne de la lutte pour l'existence, William Crookes supposait, en effet, que les éléments chimiques doivent leur existence, c'est-à-dire leur stabilité à une lutte pour l'existence ; ceux d'un poids atomique inférieur se seraient formés les premiers, puis ceux d'un poids intermédiaire, et finalement les éléments ayant les poids atomiques les plus élevés. Le fait hors de doute. apport immédiat de l'étude de la matière radiante, fait extrêmement précieux et qui ouvre une ère de progrès nouveaux, est la certitude que la matière n'a pas une stabilité permanente ; que l'atome chimique peut, en fait, subir une transformation catabolique, que celle-ci est faible et qu'en supposant qu'un million d'atomes s'échappent par seconde, le

(1) A ceux de nos lecteurs qui désireraient poursuivre l'étude des matières radio-actives, nous recommandons tout particulièrement les ouvrages suivants :

Fredk-Soddy : *Traité Elémentaire de la Radio-activité* (Publié tout dernièrement à Londres).

Mme Curie : *Thèse sur les Matières Radio-actives.*

Niewengloski : *Le Radium.*

poids ne diminuerait guère que d'un milligramme en un siècle.

C'est ce que nous avons appelé la dissociation atomique.

Rayons N. — Depuis peu de temps, les faits qui précèdent sur la matière radiante ont été compliqués par de nouvelles découvertes sur de nouvelles manifestations énergétiques ; les *rayons N,* découverts à Nancy par le professeur BLONDLOT. Ce savant a remarqué en 1903, qu'un tube préparé pour la production des rayons X, émet une nouvelle espèce de radiations, qui traversent à peu près toutes les substances, sauf le sel gemme, l'eau et le platine.

Ces radiations existent dans la lumière émise par un bec AUER, et en général de toutes les sources lumineuses et phénomène très frappant, il n'est même *guère de substances* qui n'en émettent, même dans les conditions les plus ordinaires de la vie. Ces rayons sont facilement mis en évidence par suite de l'accroissement d'éclat qu'ils communiquent aux corps phosphorescents, préalablement rendus phosphorescents par insolation. Ce phénomène est extrêmement intéressant et mérite au plus haut point de retenir l'attention.

La matière brute, source d'énergie, voilà un fait bien fait pour frapper l'imagination (1).

(1) On consultera avec fruit : BLONDLOT, *Rayons N* (un vol. in-16. Paris, 1904).

CHAPITRE XIII

ISOMÉRIE. DOCTRINE STÉRÉOCHIMIQUE. DOCTRINE DE LA LABILITÉ.

La chimie organique nous offre l'exemple d'un très grand nombre de corps, ayant même forme moléculaire et ne différant entre eux que par leurs fonctions ; la série des aldéhydes et des cétones est particulièrement riche en corps de ce genre, l'un étant aldéhyde et l'autre cétone ; c'est le cas de la 2 propanone et du propanal ; ils renferment le même nombre d'atomes de chaque espèce, mais ces atomes sont diversement groupés : CH^2COCH^3 ; $CH^3 - CH^2CHO$ de tels corps sont dits être *isomères*, et dans le cas présent des *isomères de compensation*.

L'expérience montre qu'il y a plus ; si on s'adresse à la série des cétones, on voit expérimentalement qu'il existe plusieurs cétones répondant à la même formule, par exemple à $C^5H^{10}O$. C'est qu'en effet, l'isomérie de compensation n'est qu'un cas particulier, et l'on désigne d'une façon générale, sous le nom d'isomères, tous les corps qui possèdent la même formule moléculaire.

L'étude de l'isomérie comporte celle des relations qui existent entre les composés possédant la même formule moléculaire. Cette étude se divise en divers cas que, pour plus de simplicité, nous avons groupés dans le tableau ci-dessous :

ISOMÉRIE.

Fonction chimique différente : isomères de compensation.

MÊME FONCTION CHIMIQUE.

Corps dont les propriétés physiques sont différentes et chez lesquels les diverses fonctions sont diversement groupées. On leur donne le nom d'*isomères de position*.

Si les propriétés physiques sont différentes, que les fonctions soient semblablement placées, on dit qu'on a affaire à des *isomères stéréochimiques*.

Si les propriétés physiques sont identiques entre elles, au signe près du pouvoir rotatoire, ce sont des *énanthiomorphes*.

On a déjà vu brièvement ce que sont les *isomères de compensation*; il n'y a rien de plus à dire sur ce genre d'isomérie.

Sous le nom d'*isomères de position*, on désigne les corps qui ont même formule moléculaire, même fonction chimique, mais qui diffèrent entre eux par la position de cette fonction dans la molécule.

D'une façon générale, toute l'isomérie repose sur le principe suivant :

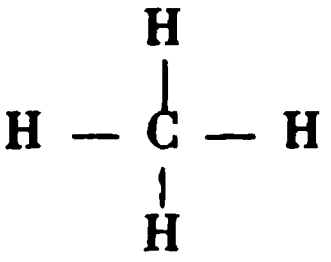
PRINCIPE : *Les quatre atomes d'hydrogène du méthane sont équivalents : c'est-à-dire que quel que, soit celui d'entre eux qu'on remplace par un même radical monovalent, on n'obtient jamais qu'un seul et même dérivé.*

Etant donné un atome de carbone quelconque, les atomes d'hydrogène fixés sur cet atome de carbone, sont équivalents entre eux ; et quel que soit celui d'entre eux qu'on remplace par un même radical, on n'obtient jamais qu'un seul et même corps.

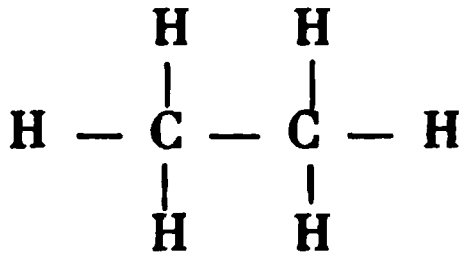
On sait que les homologues successifs d'une même série s'obtiennent en remplaçant successivement un atome d'hydrogène d'une fonction carbure primaire, par un groupement méthyl.

Il ne peut y avoir qu'un dérivé monosubstitué au méthane ; c'est l'éthane.

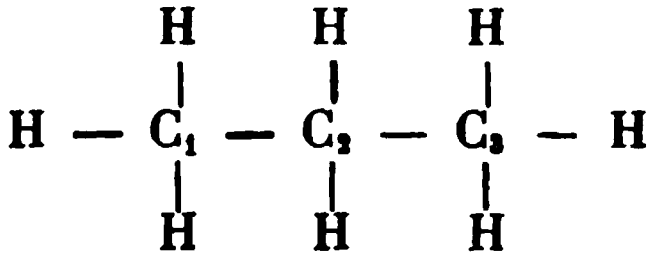
Cet éthane, par substitution, donne un homologue supérieur qui est le propane.



Méthane



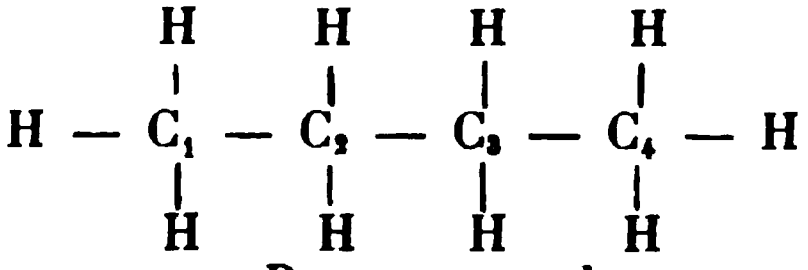
Ethane



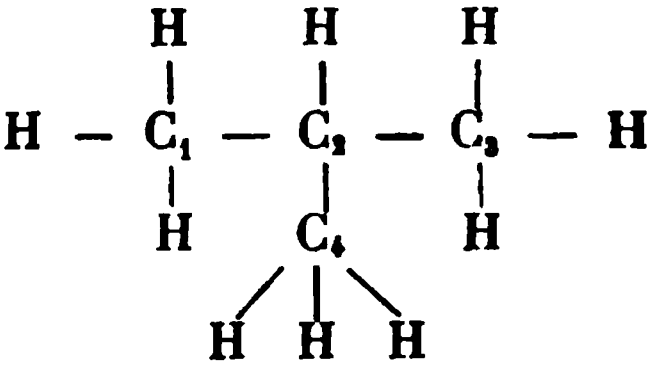
Propane

On voit immédiatement que la molécule de l'éthane étant symétrique, la substitution peut s'effectuer indifféremment sur l'un ou l'autre atome de carbone ; mais il n'en est pas de même avec l'homologue immédiatement supérieur au propane. Le propane, en effet, nous présente deux espèces distinctes d'atomes de carbone. On voit facilement sur le schéma précédent que les atomes C_1 et C_3 sont équivalents, jouent le

même rôle dans la molécule ; mais il n'en est pas de même pour l'atome C_2 qui échange deux de ses valences avec les atomes de carbone voisins C_1 et C_3. En effet, si on opère une substitution sur les atomes C_1 ou sur C_3 on obtient un même corps à chaîne droite, c'est-à-dire dont tous les atomes de carbone peuvent s'écrire sur une même ligne droite ; au contraire, si on effectue la substitution sur l'atome C_2, on obtient un corps différent ; car il n'est pas superposable aux deux premiers : ses atomes de carbone ne sont plus en ligne droite :



Butane normal



Isobutane

Ces deux corps, qui ont la même formule brute et la même fonction chimique, sont des *isomères de position*.

Dans le cas particulier qui nous occupe, ils portent le nom de *butane normal*, pour celui dont la chaîne est droite, et d'*isobutane* pour celui dont la chaîne est arborescente.

D'une façon générale, on désigne sous le nom de *corps normaux* ceux qui sont constitués de telle sorte, que leurs atomes de carbone puissent s'écrire sur une même ligne droite ; les autres, qui sont ramifiés sont désignés par le préfixe : *iso*.

Il est bien évident, que l'isomérie de position est d'ordre tout à fait général, qu'elle s'applique, non seulement aux corps à fonction carbure, mais encore à tous les corps, quelle que soit leur fonction chimique.

Ainsi, on obtient tous les acides isomères en remplaçant dans une fonction carbure primaire, 3 atomes d'hydrogène fixés à un même atome de carbone, par un groupement $\equiv$ (O.OH).

D'autres fonctions, telles que la fonction alcool, peuvent être créées sur des carbones primaires, secondaires ou tertiaires. Il en résulte évidemment que le nombre des isomères dans ce cas, est beaucoup plus considérable et tandis que, pour les corps à fonction primaire, l'isomérie ne commence qu'au terme en C^4, pour les alcools, cette isomérie commence déjà au terme en C^3.

Pour obtenir tous les alcools isomères, il suffira, évidemment, de

remplacer dans les diverses fonctions carbures, des carbures d'hydrogène successifs, un atome d'hydrogène H par un groupement (OH).

Dans ces conditions :

le méthane donne un seul alcool CH^3OH ;

l'éthane, également, c'est l'alcool éthylique C^2H^5OH ;

le propane donne l'isopropanol, et le propanol ; et, en effet, dans la molécule du propane, on trouve un atome de carbone secondaire, ce qui conduit à un alcool secondaire.

Le propanol et l'isopropanol sont des *isomères de position*. L'isomérie de position est donc générale, et s'applique à toutes les fonctions de la chimie organique ; elle explique la constitution d'un grand nombre d'isomères ; elle est cependant insuffisante. Cela tient à ce que l'on n'a considéré jusqu'ici que les molécules chimiques situées dans le plan ordinaire (sur un seul plan). Or, les molécules organiques possèdent nécessairement trois dimensions, et par conséquent, pour pénétrer plus avant dans l'étude de leur constitution, il faut examiner leur configuration propre dans l'espace. On réserve à cette partie de la chimie le nom de *stéréochimie*, et c'est à une configuration spéciale que tiennent nos nouvelles isoméries dites *isomérie stéréochimique vraie* et *isomérie énanthiomorphique*.

Il y a longtemps déjà que l'on admet d'un accord commun, que les particules les plus fines de la matière ont une forme à trois dimensions ; mais la possibilité de donner à ces molécules une forme géométrique précise est de date encore récente. La nécessité de cette forme est venue, d'une part, de la connaissance de corps identiques en toutes leurs propriétés, sauf dans leur pouvoir rotatoire, tels les acides lactiques ; et, d'autre part, PASTEUR a montré que l'activité optique est le résultat d'une dissymétrie cristalline. L'établissement de la stéréochimie date des premiers travaux de MM. LE BEL et VAN T'HOFF en 1874.

Tous deux, en suivant une voie différente, sont arrivés à un même résultat ; et c'est ce résultat que nous allons brièvement exposer ; M. VAN T'HOFF, s'est appuyé surtout sur la notion de l'isomérie ; M. LE BEL, au contraire, se sert presque exclusivement de la notion de dissymétrie moléculaire.

D'après M. VAN T'HOFF, un corps de formule $C,R,R_1,R_2,R3$, ne peut exister que sous deux formes isomériques, consistant toutes deux en un tétraèdre régulier, et dont la seule différence réside dans l'arrangement des groupements $R,R_1,R_2,R3$. M. LE BEL au contraire, admet que les groupements $R,R_1,R_2,R3$, peuvent changer librement leurs positions respectives, et que deux isomères, différents par leur pou-

voir rotatoire, différent par une dissymétrie moléculaire inverse ; quant à la forme tétraèdrique, M. Le Bel en reconnaît l'utilité pratique.

Mais nous verrons plus loin qu'à l'édifice tétraèdrique sont venues s'ajouter d'importantes considérations, au premier plan desquelles se place ce que nous appellerons le *principe de liaison mobile* entre deux atomes de carbone simplement liés.

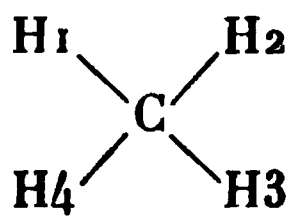
Nous examinerons chacune de ces hypothèses différentes selon un ordre logique, et nous établirons d'abord la nécessité de la forme tétraèdrique.

L'édifice moléculaire le plus simple dont on puisse avoir à déterminer la configuration dans l'espace, est le premier terme des carbures saturés, le méthane CH^4.

Nous ne ferons aucune hypothèse sur la forme de l'atome lui-même ; nous admettrons qu'il sera représenté par son centre de gravité. La détermination de la forme de la molécule du méthane repose sur le fait suivant, à savoir :

Que si l'on remplace, dans le méthane, deux atomes d'hydrogène quelconque par deux radicaux monovalents quelconques, on n'obtient jamais qu'un seul et même corps. On sait, d'autre part, que pour que deux édifices moléculaires soient identiques, il faut qu'ils soient superposables. Puisque le méthane ne donne qu'un seul dérivé bisubstitué, quels que soient les atomes d'hydrogène sur lesquels porte la substitution, il faut que deux quelconques de ces atomes d'hydrogène occupent la même position relative par rapport au carbone.

Examinons, maintenant, les conséquences de cette conclusion :



Soit C l'atome de carbone, et H_1. H_2 H_3. H_4 les positions des centres de gravité des atomes d'hydrogène. Les positions relatives de deux points sont déterminées d'une part, par l'angle que forment entre elles les deux directions, et d'autre part, par la distance au point C.

Considérons les deux groupes (H_1. H_2) (H_2 H^3), les points H_1. H_2. doivent occuper, par rapport à l'atome de carbone, la même position relative que les points H_1 — H^3. Or, si on appelle h_1. h_2. h^3. h^4, les distances qui séparent les atomes d'hydrogène de l'atome de carbone, la position relative des atomes d'hydrogène H_1. H_2., par rapport à

l'atome de carbone, sera définie par le rapport $\frac{h_1}{h_2}$, et par l'angle α que forment ces deux directions.

De même la position relative des atomes H_2 et H^3 sera définie par le rapport $\frac{h_1}{h3}$, et par l'angle α^2 que forment ces deux directions.

Or, ces positions relatives doivent être les mêmes ; il en résulte, par conséquent, qu'on doit avoir :

$$\frac{h_1}{h_2} = \frac{h_1}{h_3}.$$

d'où, par suite :

$$h_2 = h_3$$

de même on a :

$$\alpha_1 = \alpha_2.$$

Si on généralise ce raisonnement, ce qui demeure absolument permis, et si on l'applique aux quatre atomes d'hydrogène considérés deux à deux, on arrivera finalement à obtenir l'égalité :

$$h_1 = h_2$$
$$h_3 = h_4.$$

C'est-à-dire que les centres de gravité des quatre atomes d'hydrogène, sont équidistants du centre de gravité de l'atome de carbone. D'autre part, les quatre droites h_1. h_2. h_3. h_4., prises deux à deux, forment, entre elles six angles et, d'après ce qu'on vient de voir, ces angles sont égaux, de telle sorte que $\alpha = \alpha^1 = \alpha^2 = \alpha^3 = \alpha^4$.

La constitution stéréochimique du méthane se trouve donc être complètement déterminée.

Le point C, représentant le centre de gravité du carbone, ses quatre valences seront dirigées dans l'espace, suivant quatre droites telles qu'elles forment entre elles, deux à deux, six angles égaux. Les quatre atomes d'hydrogène seront placés sur ces valences, en des points H_1 — H_2. H3 — H4 équidistants du centre de gravité de l'atome de carbone.

Si on joint deux à deux, on détermine des faces triangulaires égales, qui délimitent un solide qui n'est autre qu'un tétraèdre régulier.

Ce tétraèdre étant régulier, son centre de gravité coïncide précisément avec le centre de gravité de l'atome de carbone ; et les droites qui joignent ce centre de gravité aux quatre sommets du tétraèdre, représentent les valences de l'atome de carbone.

Ceci étant démontré, nous représenterons d'une façon générale, la forme d'un édifice moléculaire formé autour d'un atome de carbone, par un tétraèdre régulier. Ce mode de représentation est acceptable, à condition qu'on n'oublie jamais les points suivants :

Le tétraèdre ne représente nullement la forme réelle de l'atome de carbone ; nous n'avons fait, en effet, aucune hypothèse sur cette forme. On a simplement représenté cet atome par son centre de gravité. D'autre part, les arêtes tétraèdriques n'ont aucune signification par elles-mêmes ; elles rendent simplement sensible à l'œil, la direction des quatre valences de l'atome de carbone dans l'espace. Et l'on peut donner comme principe fondamental, le suivant : *Le schéma le plus simple qui permette de représenter un atome de carbone, est un tétraèdre dont le centre est occupé par cet atome, tandis que les valences de celui-ci sont dirigées vers les quatre sommets.*

Ceci étant posé, nous allons examiner le degré de symétrie des édifices moléculaires qu'on peut créer, en replaçant successivement dans le méthane CH^4; 1, 2, 3, 4 atomes d'hydrogène, par des radicaux monovalents identiques ou différents.

Ayant établi la forme solide d'un corps renfermant un seul atome de carbone, nous allons établir maintenant, sommairement, mais rigoureusement, la forme des édifices stéréochimiques renfermant plusieurs atomes de carbone.

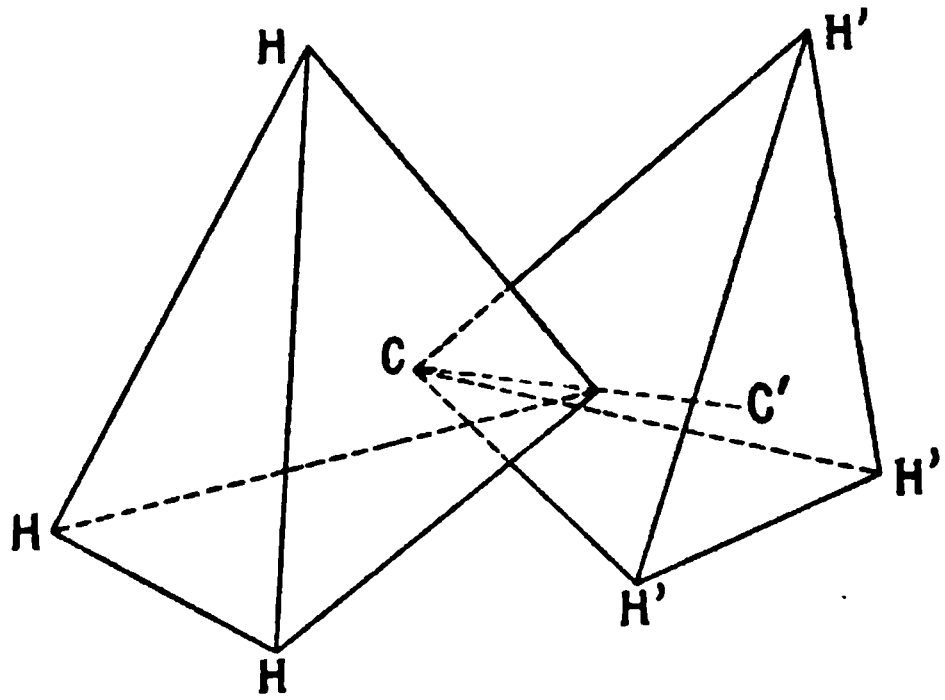


Fig. 70.

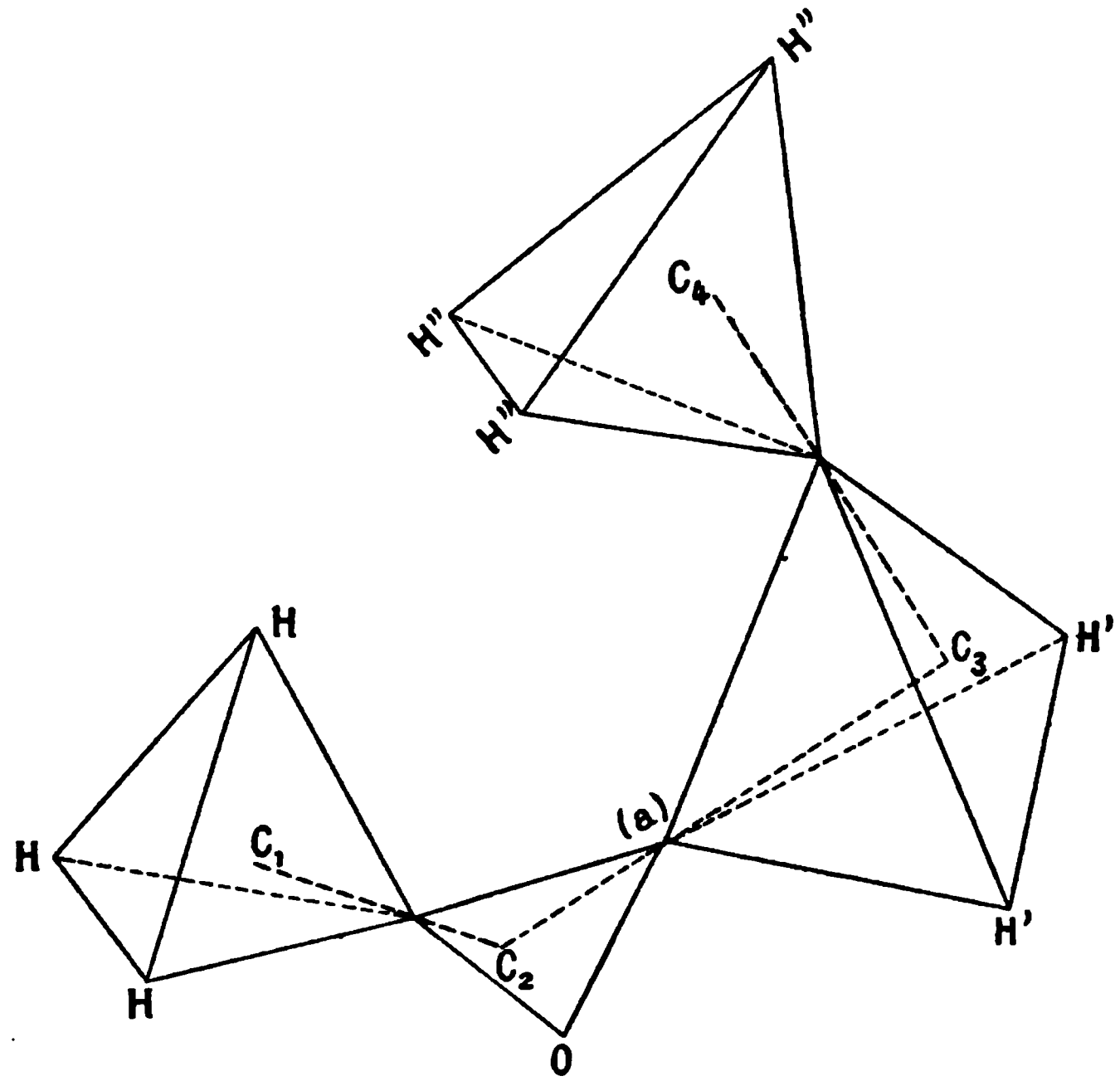
Considérons d'abord l'éthane ; il résulte de l'union de deux résidus CH^3, c'est-à-dire de deux molécules de méthane, à chacune desquelles on a enlevé un atome d'hydrogène. Dans la molécule de l'éthane, les deux atomes de carbone sont identiques entre eux ;

l'éthane ne donne qu'un seul dérivé mono-substitué, et seulement deux dérivés de substitués.

Traduisons ces faits géométriquement : il y a, dans la molécule de l'éthane, deux tétraèdres, puisqu'il y a deux atomes de carbone. Chacun de ces deux tétraèdres a trois de ses sommets saturés par trois atomes d'hydrogène ; il faut. évidemment, que le quatrième sommet se trouve au centre de gravité de l'atome de carbone, avec lequel il échange une atomicité. Le schéma de l'éthane sera donc forcément analogue au suivant (fig. 70) :

Ce mode de représentation graphique est mal commode; aussi d'un commun accord, l'a-t-on modifié, et on se contente de donner aux deux tétraèdres un sommet commun. Cette manière de représenter l'éthane répond très bien aux besoins de la pratique ; on s'en rend facilement compte en considérant des dérivés mono-substitués et disubstitués.

Ceci étant démontré, nous pouvons passer à un homologue supérieur, soit au propane.



Fig, 71.

Il nous suffira d'opérer de la même façon que pour passer du

méthane à l'éthane. D'après le principe de la libre rotation, les deux premiers atomes de carbone, ceux formant le squelette de l'éthane, tourneront librement autour de CC′ ; le troisième atome tournera autour de C′C″. Ceci nous permet de faire une remarque piquante : nous avons admis que l'atome de carbone réside au centre de gravité du tétraèdre ; ils seront donc en C′C′C″ et nous voyons que ces trois atomes ne sont jamais en ligne droite, ce qui paraît en contradiction formelle avec la représentation adoptée dans le plan. Cependant, grâce au principe de la libre rotation, nous pouvons admettre que si les centres de gravité ne sont pas en ligne droite, ils sont dans un même plan. Il en résulte, que la représentation habituelle des hydro-carbures, n'est pas tellement éloignée qu'on aurait pu le croire au premier abord, de celle que nous admettons maintenant ; et la représentation sur le plan, si elle n'est pas exacte en elle-même, est la projection de quelque chose de vrai.

Il est intéressant de se demander ce que devient le tétraèdre, quand un carbone échange deux de ses valences avec un autre corps. Soit la 2 butanone, $CH^3 — CO\text{-}CH^2\ CH^3$. Que va devenir le second tétraèdre ? Il paraît évident que les deux faces du tetraèdre vont se confondre, et le tétraèdre sera remplacé par un simple triangle : le tétraèdre s'aplatit (fig. 71)

Un autre cas intéressant, est celui où un atome de carbone échange trois de ses valences avec un seul et même atome, comme par exemple, dans le cyanure de propyl. Que devient ce tétraèdre ? Il est bien évident qu'il doit se réduire à une simple ligne.

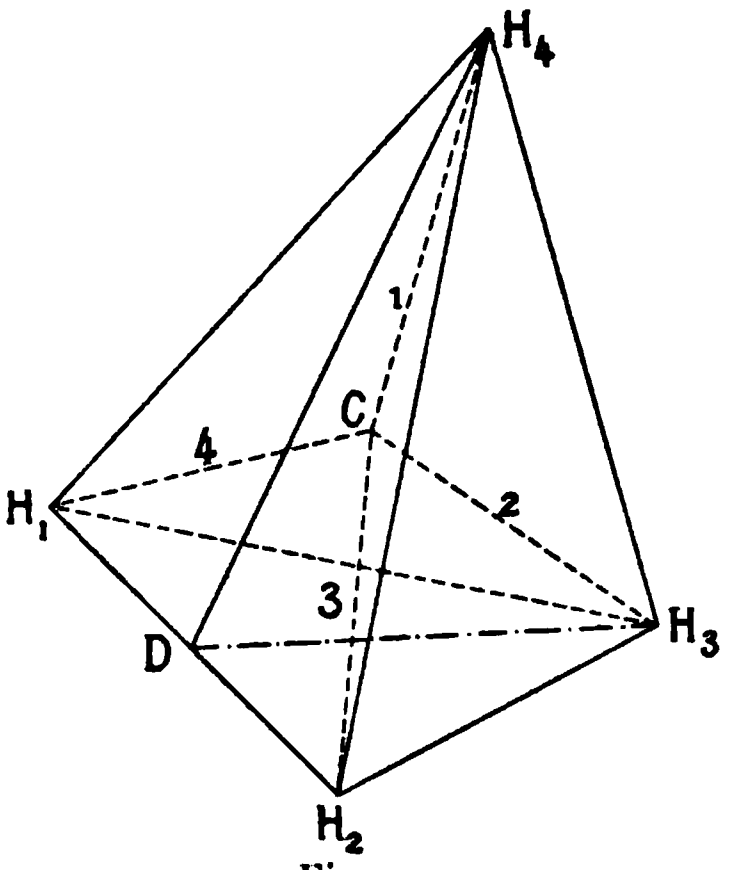


Fig. 72.

On désigne sous le nom de plan de symétrie primitif, tout plan qui est déterminé par deux directions de l'atome de carbone.

Figurons le méthane, d'après cette méthode (fig. 73). Ses quatre droites déterminent deux à deux des plans qui sont précisément les plans de symétrie primitifs ; ils se désignent par les chiffres que portent les droites prises deux à deux. Ce sont les plans (1.2). (1.3) (1.4) (2.3) (2.4) (3.4).

Figurons l'un de ces plans, le plan (1.2); il vient couper l'arête opposée, suivant deux droites, et le plan de symétrie (A4 D_1 H_3) coupe le plan H1. H2 en deux.

Dans les diverses molécules qui résultent d'une ou plusieurs substitutions dans le méthane, certains de ces plans peuvent disparaître. Nous allons chercher le nombre de plans de symétrie réels qui subsistent, suivant le degré de substitution.

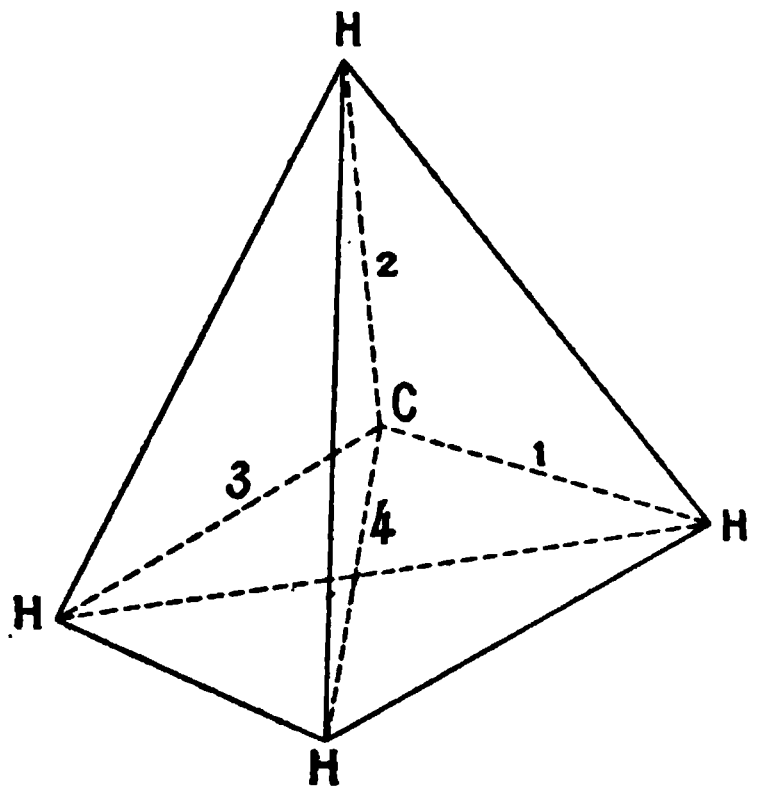


Fig. 73.

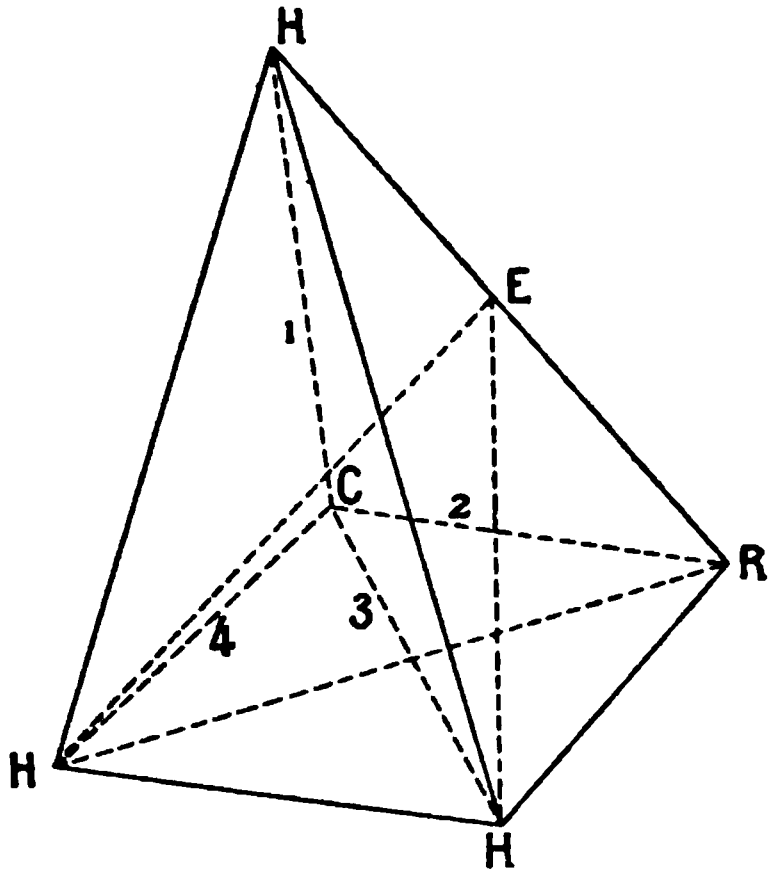


Fig. 74.

Il est évident, d'abord, que le degré de symétrie est le même pour le méthane, ou pour tous les dérivés tétra substitués, dans lesquels les quatre radicaux introduits sont identiques entre eux.

Soit le méthane (fig. 73); les six plans de symétrie primitifs, sont aussi, plans de symétrie réels. Soit le plan 1 2; on voit que la molécule est symétrique, par rapport à ce plan. Il en est de même pour tous les autres plans de symétrie primitifs. Il en est exactement de même si on remplace les quatre atomes d'hydrogène par quatre radicaux identiques. Donc, la molécule du méthane et de tous les dérivés tétrasubstitués, par quatre radicaux identiques, posséde six plans de symétrie réels.

Examinons maintenant les dérivés monosubstitués du méthane (fig. 74). Dans ce cas, il n'existe plus que trois plans de symétrie réels ; ce sont les plans (1.2), (2 3) et (2.4). Le plan (3.4) dont la trace est en E, n'est pas le plan de symétrie réel, et, en effet, on voit qu'à la droite de ce plan, on a le radical substitué R. tandis qu'à gauche on a un atome

d'hydrogène ; donc les deux moitiés de la molécule ne sont pas identiques, par rapport à ce plan.

Pour tous les dérivés monosubstitués du méthane, il n'existe donc que trois plans de symétrie seulement.

Voyons les dérivés disubstitués :

Deux cas peuvent se présenter : les radicaux introduits sont, ou bien identiques, ou bien différents. Supposons qu'ils soient identiques. Dans ce cas, la molécule ne possède plus que deux plans de symétrie réels, ce sont les plans (2.3) et (1.4).

Si l'on examine le second cas, c'est-à-dire celui où les deux radicaux sont différents. soit R et R′, la molécule ne présente plus qu'un seul plan de symétrie ; c'est le plan (2.3), celui qui renferme l'arête disubstituée R.R′.

Pour les dérivés trisubstitués, il y a trois cas différents à envisager. Les trois radicaux peuvent être identiques ; ou bien deux sont semblables, et le troisième différent ; enfin tous trois peuvent être différents. Supposons d'abord qu'ils soient identiques. Dans ce cas, la molécule possède trois plans de symétrie réels (1.4), (2.4) et (3.4).

Supposons que deux radicaux soient identiques, et que le troisième soit au contraire différent ; qu'on ait RRR′. Dans ce cas, il n'y a plus qu'un plan de symétrie, c'est le plan (3.4). Enfin, examinons maintenant le dernier cas, celui où les trois radicaux introduits sont différents, où l'on a RR′R″.

Dans ce cas, la molécule ne présente plus aucun cas de symétrie réel, et l'on donne à l'atome de carbone autour duquel la molécule s'est formée, le nom de *carbone asymétrique*. On désigne sous le nom de carbone asymétrique, tout atome de carbone dont les quatre valences sont satisfaites par quatre atomes ou radicaux monovalents différents.

Les corps qui possèdent un atome de carbone asymétrique, jouissent d'une propriété physique particulière ; c'est de dévier le plan de la lumière polarisée. Si un corps est actif sur la lumière polarisée, il existe sous deux formes isomériques, toutes les deux actives, déviant toutes deux le plan de polarisation de la lumière d'une même valeur, mais en sens inverse.

Ainsi donc, dès qu'un corps renferme un carbone asymétrique, il faut concevoir l'existence de deux molécules semblables, mais non superposables.

Les deux formes ci-contre (fig. 75) représentent deux corps formés des mêmes éléments groupés en sens différents autour de l'atome de

carbone. Ces deux formules ne sont pas superposables ; l'une peut être considérée comme étant l'image de l'autre dans un miroir.

Les isomères de cet ordre sont dits *énanthiomorphes* ou *optiques*.

On voit que la notion du carbone asymétrique nous conduit à l'existence de nouveaux isomères.

Les corps qui renferment un carbone asymétrique sont caractérisés par la faculté d'agir sur la lumière polarisée.

Nous avons vu ailleurs, que la polarisation de la lumière consiste essentiellement, dans la déviation que fait subir au plan de polarisation d'un rayon lumineux déterminé, une substance quelconque prise parmi celles qu'on appelle des substances actives.

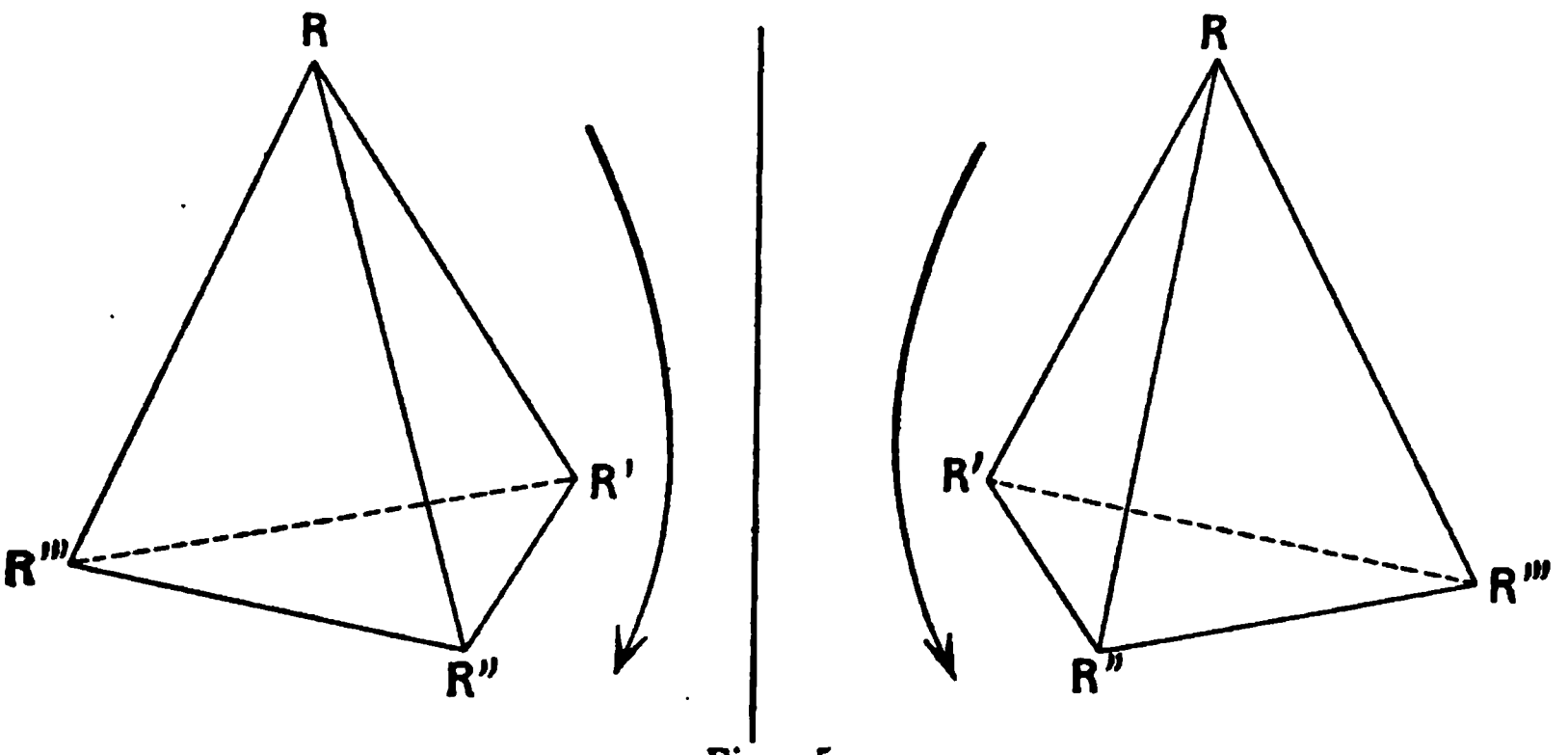


Fig. 75.

Etant donné un rayon lumineux, polarisé dans un plan P, faisons traverser à ce rayon lumineux un tube contenant une solution de saccharose ; à la sortie de cette solution, le plan de polarisation du rayon considéré, occupe une position différente de celle qu'il avait primitivement ; et tout se passe comme si le plan de polarisation primitif avait tourné autour de la direction d'un angle α.

Le phénomène, en ce qui concerne les corps cristallisés, est dû à la disymétrie de l'assemblage cristallin ; il existe, en effet, des corps solides, tels que le chlorate de soude, qui agissent sur la lumière polarisée, et en dévient le plan de polarisation, mais ces corps, considérés à l'état dissous, sont inactifs. C'est qu'ici l'action sur la lumière polarisée est due à la disymétrie de la molécule solide. Pour tous les corps, au contraire, qui sont actifs en dissolution, l'activité est due à la disymétrie de la molécule chimique.

L'étude précédente nous montre que quand une molécule renferme un carbone asymétrique, elle ne possède plus de plan de symétrie.

De là le principe posé par M. Le Bel : *La condition nécessaire et suffisante pour qu'un composé organique soit actif, c'est qu'il renferme un atome de carbone saturé par quatre groupements différents. Réciproquement, tout corps actif doit renfermer un atome de carbone asymétrique.*

Il le faut, car jusqu'ici on ne connaît aucun corps actif qui ne possède pas de carbone asymétrique ; et cela suffit, car avec tous les corps qui renferment un carbone asymétrique, on a pu obtenir deux isomères optiques et énanthiomorphes.

Au point de vue de leurs propriétés physiques et chimiques, les énanthiomorphes sont identiques entre eux ; ils possèdent le même pouvoir rotatoire en valeur absolue, et se distinguent exclusivement par ce fait, que l'un dévie le plan de polarisation à droite, et l'autre, à gauche.

$$-\alpha = \text{levogyre.}$$
$$+\alpha = \text{dextrogyre.}$$

Ces deux formes portent le nom d'inverses optiques.

Deux énanthiomorphes jouissent de la propriété de se combiner à molécules égales, pour former un corps inactif sur la lumière polarisée, et qu'on appelle un *racémique*.

Le racémique n'est donc pas, à proprement parler un isomère, puisqu'il résulte de la combinaison moléculaire de deux inverses énanthiomorphes. Ce ne sont pas de simples mélanges, mais bien de véritables combinaisons chimiques, caractérisées par des constantes particulières qui ne sont pas celles des inverses, ni leur moyenne ; ils se forment en outre avec dégagement de chaleur.

D'une façon générale, dans toute réaction chimique conduisant à des corps renfermant un carbone asymétrique, on obtient autant d'isomères droits que d'isomères gauches, c'est-à-dire un composé racémique, et jamais une synthèse ne donne directement un composé actif. Il importe donc de disposer de méthodes permettant de scinder les racémiques en leurs deux énanthiomorphes-constituants. Ce dédoublement a quelquefois lieu spontanément, mais le plus souvent, il est nécessaire d'avoir recours à des méthodes particulières.

Il en existe plusieurs ; elles sont, du reste, variables suivant la fonction chimique du racémique auquel on s'adresse. Si ce racémique possède la fonction acide, on pourra employer l'une des deux méthodes suivantes :

La première repose sur ce fait, que les racémiques fournissent des sels doubles, dédoublables à une température déterminée en les sels des énanthiomorphes constituants.

Il en résulte par conséquent, que si l'on opère dans des conditions convenables, on obtiendra, non plus le sel de l'acide racémique, mais un mélange de cristaux, dont les uns correspondent à l'isomère gauche, et les autres à l'isomère droit. Ces cristaux sont facilement reconnaissables ; c'est-à-dire que, de même que les molécules de deux énanthiomorphes sont l'image l'une de l'autre, dans un miroir, de même les cristaux d'un énanthiomorphe, sont l'image l'un de l'autre.

Ces cristaux sont, d'ailleurs, caractérisés par la présence de facettes dites hémiédriques; si on a obtenu un mélange de cristaux correspondants à l'isomère droit et à l'isomère gauche, il suffira de trier ces cristaux à la loupe et de réunir, de part et d'autre, tous les cristaux de même nature.

On aura ainsi, d'une part, le sel correspondant à l'acide droit ; et de l'autre, celui de l'acide gauche.

La seconde méthode repose sur le fait suivant :

Lorsqu'on combine un acide racémique avec une base active, les sels que les deux énanthiomorphes fournissent avec cette base, possèdent des solubilités différentes. Il en résulte, par conséquent, que, par cristallisation fractionnée, on pourra séparer le sel correspondant à l'acide droit, et celui correspondant à l'acide gauche.

Cette méthode est réversible; c'est-à-dire qu'un acide actif permettra de dédoubler une base racémique. C'est ainsi par exemple, qu'on peut dédoubler l'acide phénylglycolique de synthèse $C^6H^5CHOH - CO^2H$ en le combinant à la strychnine ou à la brucine.

La 3e méthode, qui est aussi très générale, repose sur l'action destructive de certains organismes animaux ou végétaux, tels que les moisissures, les bactéries et les levures, sur les solutions des racémiques. Etant donné un racémique, si l'on parvient à faire vivre sur une solution de ce racémique, une moisissure telle que le *Pénicellium glaucum* ou l'*Aspergillus niger* ; ces champignons détruisent, pour leur alimentation propre, un seul des deux énanthiomorphes, et on peut ainsi obtenir son inverse qui demeure inattaqué dans la solution.

On donnne le nom d'inactifs indédoublables, à des corps inactifs, dont la molécule renferme cependant des atomes de carbone asymétriques, mais ceux-ci sont en nombre pair, et deux à deux inverses. Tel est le cas de l'acide paratartrique ou acide tartrique indédoublable, $CO^2H.CHOH.CHOH.CO^2H$.

Les isomères de ce genre sont caractérisés par ce fait qu'ils ne sont dédoublables par aucun des procédés connus.

Dans ce qui précède nous nous sommes surtout occupés des corps qui ne renferment qu'un seul atome de carbone asymétrique dans leur molécule. Quand on applique les notions qui précèdent aux chaînes constituées par plusieurs atomes de carbone, asymétriques, directement

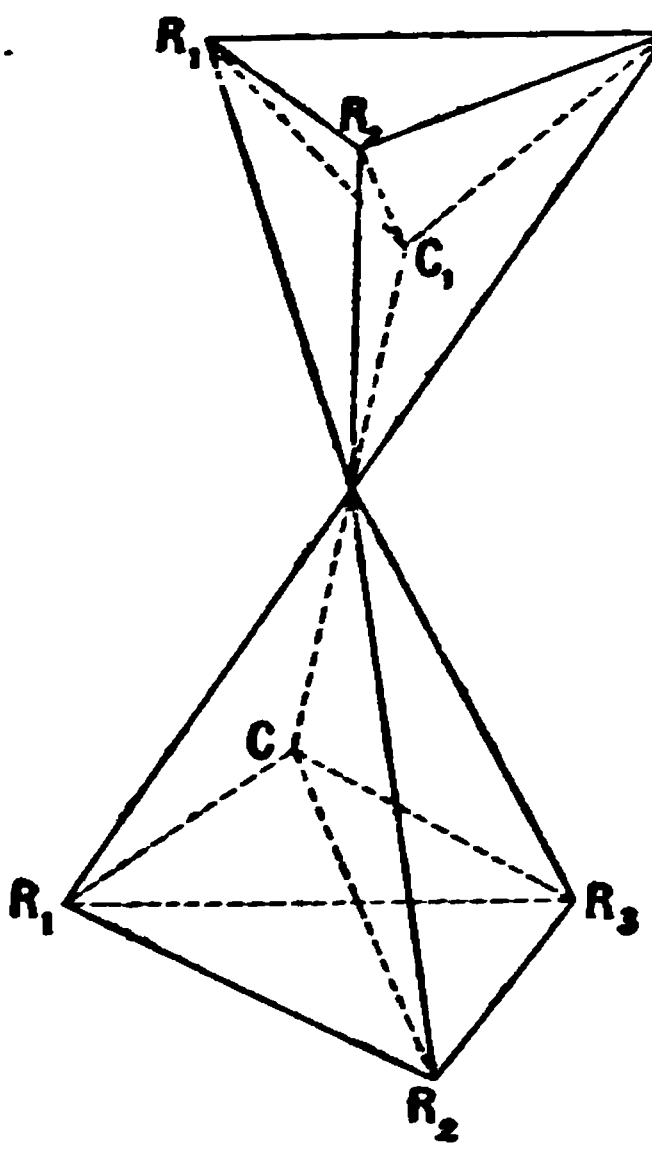


Fig. 76.

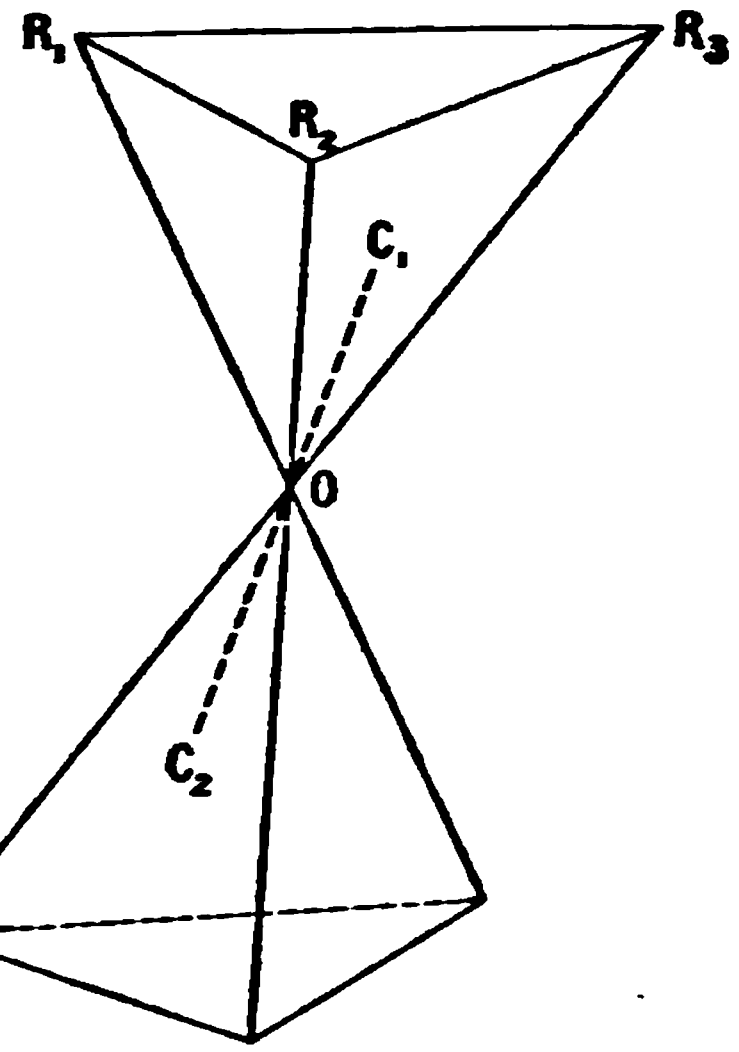


Fig. 77.

unis l'un à l'autre par l'échange d'une seule valence, on se trouve en présence d'une difficulté qui ne peut être résolue que par l'introduction d'une nouvelle hypothèse.

L'expérience et la théorie montrent, que les atomes asymétriques se placent de telle sorte que la valence qu'ils échangent soit en prolongement l'une de l'autre.

Etant donnés deux carbones asymétriques, réunis, comme l'indique la figure 76, par l'échange d'une de leurs valences, on n'obtiendra jamais d'isomères, en faisant tourner l'un quelconque de ces tétraèdres par rapport à l'autre autour des valences qu'ils échangent entre eux, comme axe de rotation.

C'est là le principe de la *libre rotation* ou de la *liaison mobile* dont il a été question au début.

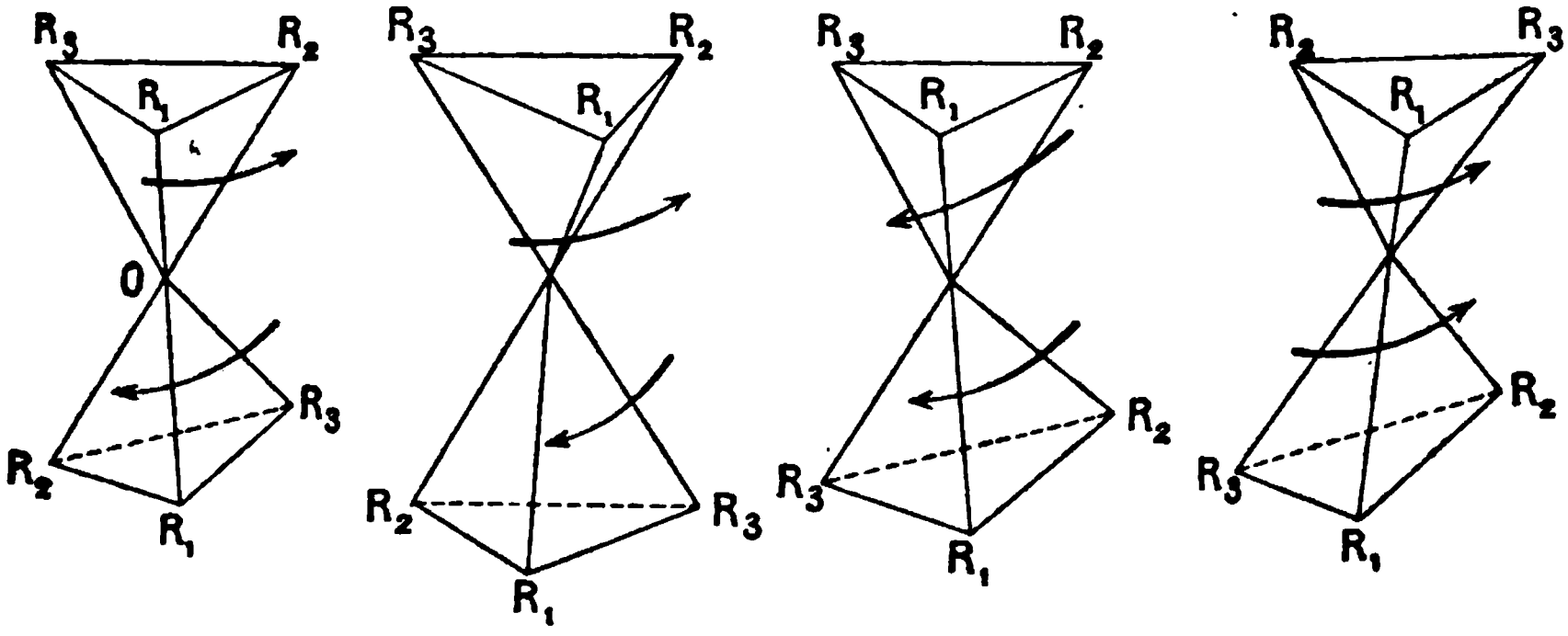
La raison pour laquelle la libre rotation ne crée pas d'isomères, est la suivante: c'est que les groupements ou atomes R1. R2. R3, fixés sur chaque tétraèdre, exercent les uns sur les autres des attractions ou des répulsions qui déterminent un état d'équilibre stable, et un seul. La rotation des tétraèdres l'un par rapport à l'autre, s'effectue donc toujours de telle sorte, que la molécule arrive finalement au même état d'équilibre stable.

Ce principe étant établi, examinons le cas de deux carbones asymétriques portant les mêmes groupements (fig. 77), soit R1, R2, R3, ces groupements.

L'isomérie repose sur le sens suivant lequel on dispose les résidus R1. R2. R3. sur les sommets libres de chaque tétraèdre. Pour que cette disposition s'effectue d'une manière comparable sur les deux tétraèdres, nous supposerons un observateur placé au point O, sommet commun des deux tétraèdres, et regardant la face triangulaire sur laquelle on dispose les résidus R1. R2. R3.

On peut disposer aussi les radicaux R1. R2. R3 en sens dextrorsum, sur chaque tétraèdre, ou en sens sinistrorsum ; ou bien d'extrorsum sur l'un et sinistrorsum sur l'autre, ou encore inversement. Il y a donc quatre groupements possibles ; les voici (fig. 78) :

Si l'on compare ces quatre figures, on voit, d'abord que I et II ne sont pas superposables, et en outre que l'un est l'image de l'autre dans un miroir ; pour ces deux raisons, ils sont dits *énanthiomorphes*.



Dextrorsum. Sinistrorsum (1) Dex-sin. Sin-dex.

Fig. 78.

Comparons maintenant les schémas 3 et 4. On constate que ces deux

(1) Le sens des flèches doit être interverti.

schémas sont identiques ; qu'ils sont superposables, si on opère une rotation de 180°. Puisque ces deux figures sont identiques, supprimons-en une, et examinons le schéma restant (fig. 79).

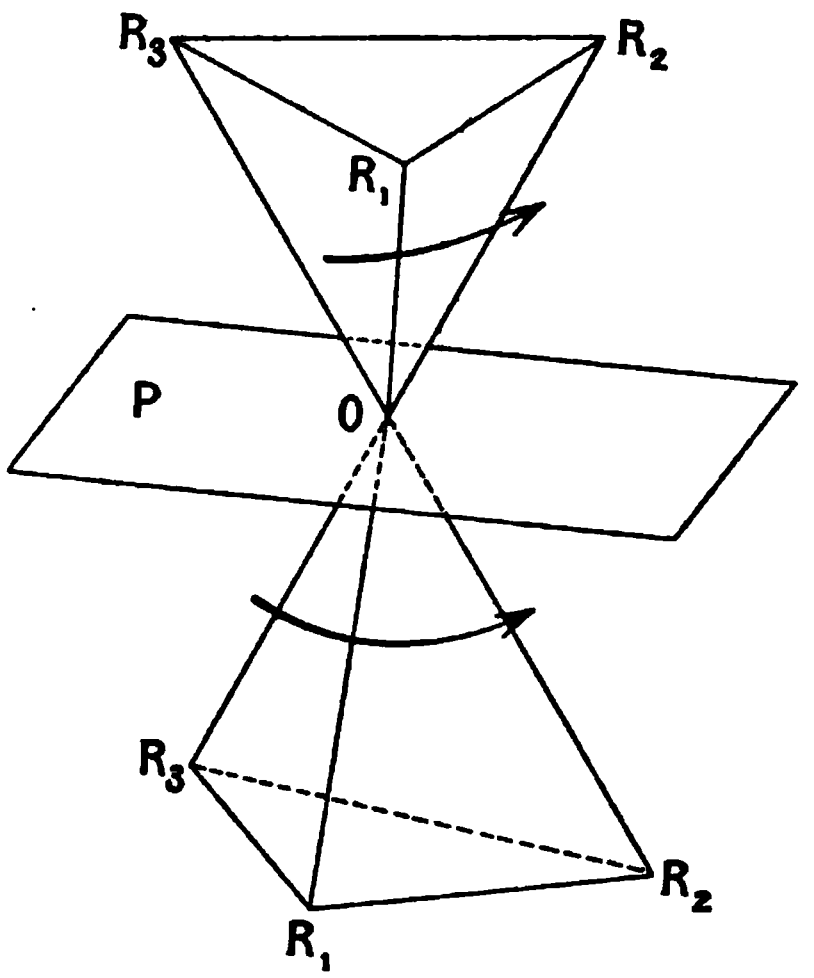


Fig. 79.

On voit que dans ce schéma, chaque atome de carbone étant asymétrique, n'a pas de plan de symétrie ; mais on voit, par contre, que la molécule tout entière possède un plan de symétrie P ; c'est le plan du point O, perpendiculaire à la droite suivant laquelle se fait l'échange de la double valence.

Cette molécule ayant un plan de symétrie est inactive ; elle représente ce qu'on appelle en stéréochimie *un inactif par nature*, ou *inactif indédoublable*.

On comprend également très bien la différence qui existe dans le pouvoir rotatoire de ces trois isomères. Appelons α la puissance d'action de rotation du plan de polarisation de chaque atome de carbone asymétrique.

Ce sera $+\alpha$ pour la disposition dextrorsum, et $-\alpha$ pour la sinistrorsum. Calculons, d'après cela, le pouvoir rotatoire de nos trois isomères.

Dans le *premier*, la disposition est dextrorsum, en haut et en bas ; donc, les pouvoirs rotatoires s'ajoutent, et on a :

$$pr\,(1) = +\,2\alpha$$

Dans le *second* cas, la disposition est sinistrorsum, en haut et en bas; donc les pouvoirs rotatoires s'ajoutent encore, et on a :

$$pr\,(2) = -2\alpha$$

Dans le *troisième* la disposition est dextrorsum en haut, et sinistrorsum en bas; donc, les pouvoirs rotatoires s'ajoutant conduisent à une somme nulle, et on a :

$$pr\,(3) = 0$$

On voit donc que toute substance possédant au moins deux atomes de carbone asymétriques, tels que les groupements fixés à ces deux carbones soient les mêmes, on a deux isomères *énanthiomorphes;* un *inactif par nature* et un *racémique* ; ce dernier étant, comme nous l'avons vu, un simple polymère.

Comparons les schémas I et II au schéma III. On dit que l'isomère des formes I et III est une isomérie stéréochimique vraie, car I et III possèdent la même formule chimique, les mêmes fonctions chimiques, les mêmes groupements atomiques ; ils ne diffèrent que par leurs *propriétés physiques.*

L'isomèrie énanthiomorphique ne diffère que par le sens du pouvoir rotatoire ; elle est exclusive aux corps actifs, tandis que l'isomérie stéréochimique vraie, s'applique à tous les corps actifs ou inactifs.

Examinons maintenant le cas d'une molécule renfermant deux carbones asymétriques, mais portant l'un des groupements R1. R2. R3. et l'autre les groupements R1. R2. R4.

Examinons ces schémas (fig. 80); on constate facilement qu'il n'en est aucun qui soit superposable à l'autre; par conséquent, il existe quatre isomères ; d'autre part, en groupant ces isomères deux à deux, on voit que I et II étant l'image l'un de l'autre sont des énanthiomorphes ; il en est de même pour 3 et 4 qui sont aussi l'image l'un de l'autre. Au total on a donc 4 isomères, tous actifs et deux à deux énanthiomorphes ; dans aucun de ces schémas il n'existe de plan de symétrie. Il n'y a donc pas d'inactif par nature, et l'on voit qu'il ne peut y avoir de semblables isomères, qu'autant que les atomes fixés sur les carbones asymétriques sont identiques.

De même que tout à l'heure, comparons I et III. Ces isomères sont d'ordre stéréochimique vrai; tous deux sont actifs; mais leurs pouvoirs rotatoires sont de sens différent ; de même 2 et 4 sont isomères stéréochimiques vrais.

Donc, dans le cas qui nous occupe, il existe quatre isomères, tous

actifs, deux à deux énanthiomorphes, et deux à deux isomères stéréochimiques vrais.

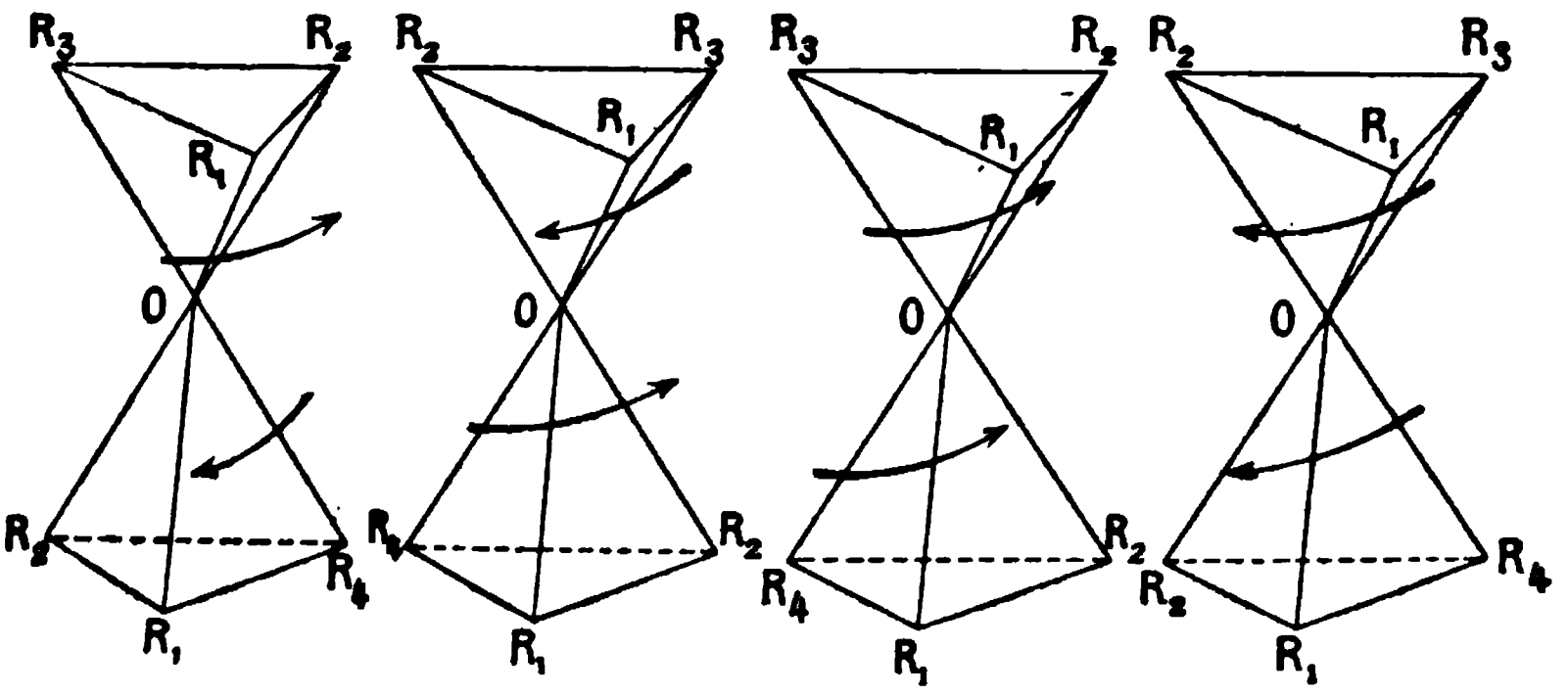


Fig. 80.

Au principe de la liaison mobile s'en rattache un autre ; c'est celui dit de la *position favorisée* ou *avantagée*. Considérons un composé CRR'R''. CR R'R'' dont on ne connaît aucune isomère ayant des propriétés différentes ; et supposons qu'il soit possible de transformer ce composé saturé en un composé non saturé CRR', CRR' ou un composé CRR' CRR''. Quelles sont les conditions qui vont influer sur la proportion relative dans laquelle les deux réactions auront lieu ?

L'expérience montre que la température joue ici un grand rôle. Pour fixer les idées, considérons la formation des acides fumarique et maléique à partir des acides bromo-chloro succiniques. Il est évident, que lors de la formation de la double liaison, les sommets des tétraèdres qui portent respectivement les atomes de chlore, de brome ou d'hydrogène devant s'éliminer, doivent se trouver aussi près que possible l'un de l'autre.

Considérons les deux réactions possibles :

$$\text{I. — CHCl (CO}^2\text{H) — CHBr (CO}^2\text{H) + KOH = KCl + H}^2\text{O + CO}^2\text{H. CH : CBrCO}^2\text{H}$$

$$\text{II. — CHCl. CO}^2\text{H — CHBr (CO}^2\text{H) + KOH = KBr + H}^2\text{O + CO}^2\text{H.CCl : CH CO}^2\text{H.}$$

Si, à une température donnée, c'est la première réaction qui s'effectue de préférence, on aura le droit d'en conclure, que dans la majorité des molécules, à cet instant précis les deux tétraèdres se trouvaient dans la position I ; et si c'est la réaction (2) qui a lieu, on en conclura

que nos tétraèdres moléculaires étaient comme ils sont en II. Ainsi donc, nous voici conduit à admettre qu'à côté du principe de la liaison mobile, il en existe un autre, celui de la *position favorisée* ou *avantagée*, tel que, dans son mouvement de libre rotation autour de l'axe commun, il existe des positions relatives, présentant, dans des conditions déterminées, une stabilité maximum par rapport aux positions voisines. Ces positions favorisées varient suivant les conditions de température et de pression ; et l'on peut dire qu'une position favorisée est la position relative des deux tétraèdres, dans laquelle se trouvent la majeure partie des molécules, en un instant déterminé et dans des conditions déterminées.

Isomérie éthylénique. — Il existe une isomèrie stéréochimique propre aux corps qui renferment dans leur molécule une double liaison éthylénique ; c'est un cas particulier de l'isomérie stéréochimique vraie.

On connaît deux acides de formule :

$$\begin{matrix} HC & - & COOH \\ \| & & \\ HC & - & COOH. \end{matrix}$$

et l'on voit facilement que la formule plane ne nous permet pas de prévoir ces deux acides, qui sont l'acide maléique et l'acide fumarique.

Une telle isomèrie porte le nom d'*isomérie maléo-fumarique*, ou d'isomérie *cis-trans*.

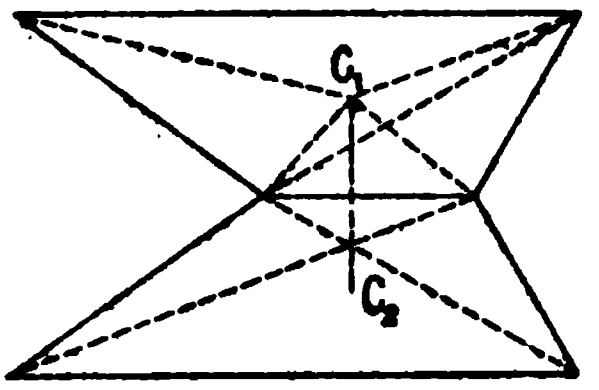


Fig. 81.

Construisons stéréochimiquement cette formule : ce sera deux tétraèdres échangeant entre eux deux valences ; ayant donc une arête commune (figure 81) dont la traduction en langage chimique est la suivante :

$$\begin{matrix} H & - & C & - & COOH \\ & & \| & & \\ H & - & C & - & COOH \end{matrix}$$

On voit qu'il faut disposer sur les deux atomicités libres de chaque atome de carbone, les deux groupes (H) et (COOH). Cette disposition peut se faire de deux façons (fig. 82).

A priori, il est impossible de savoir si les valences qui se saturent mutuellement conservent ou non leurs directions primitives On con-

vient de considérer le cas de la liaison éthylénique comme étant un cas particulier de chaînes fermées, et on est conduit à admettre alors, que les directions primitives de quatre valences sont déviées ; mais la déviation se produit sans amener une confusion de sens, et de direction des forces. Dans ces conditions, l'ensemble des deux tétraèdres forme un système rigide, dans lequel l'un des tétraèdres ne peut tourner par rapport à l'autre, sans l'intervention d'une force étrangère.

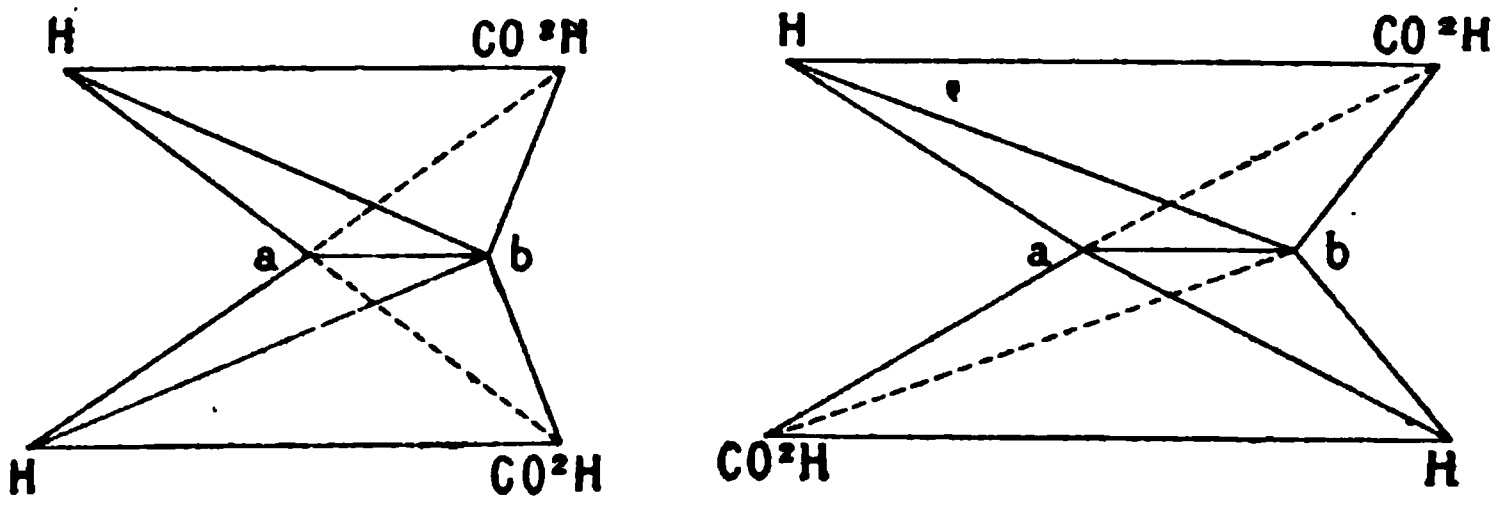


Fig. 82.

On voit que les deux édifices qu'on obtient dans le cas des composés éthyléniques, ne sont pas superposables et représentent deux isomères stéréochimiques vrais. Le premier, où les atomes de carbone et les carboxyles sont du même côté, est dit *isomère cis*, ou encore isomère *anti ;* le second est dit *cis-trans* ou isomère *para*.

Dans le cas des composés acétyléniques, les deux carbones sont rattachés par une triple liaison ; c'est-à-dire que les deux tétraèdres se pénètrent respectivement par trois sommets, ce qui revient à dire qu'ils ont une face commune. On voit dès lors, qu'*a priori*, il ne peut exister aucune isomérie dans le cas des dérivés acétyléniques tels que :

$$R - C \equiv C - R'$$

Chaînes à plusieurs carbones asymétriques. — Nous avons vu qu'un composé organique renfermant plusieurs carbones, peut être représenté par un chapelet de tétraèdres. Demandons-nous, maintenant, ce qu'il advient quand il y a plusieurs carbones asymétriques dans une telle molécule.

Nous avons déjà vu que dans le cas d'un seul carbone asymétrique, il existe deux formes énanthiomorphes.

Considérons un corps renfermant trois atomes de carbone; il est toujours possible d'orienter les centres de gravité des atomes de car-

bone, de telle sorte que les trois atomes soient dans un même plan. Par convention, on dispose les tétraèdres successifs formant une chaîne, de façon que tous les sommets consécutifs soient situés à l'extérieur de la ligne fermée.

Il est toujours possible de placer les tétraèdres successifs de telle sorte qu'ils satisfassent à cette condition. Il est bien évident que si, dans ces conditions, on projette l'ensemble sur un plan, tous les carbones seront sur une même ligne, et les groupements substituants de part et d'autre de cette ligne.

Nous allons voir ce que devient cette hypothèse, quand on introduit dans une telle molécule deux atomes de carbone asymétrique. Soit, par exemple, les carbones C2 et C3.

Si le carbone C2 est asymétrique, il ne sera pas identique à son image C'2 ; or, si on considère, sans préjuger quoi que ce soit sur les groupements substituants, les deux carbones C2 et C3, on voit qu'on aura deux corps différents en substituant ces deux atomes dans la molécule primitive.

Ces deux corps ne sont pas des énanthiomorphes, mais de vrais isomères stéréochimiques. Nous pouvons les représenter par :

$$\left\{\begin{array}{l} C_2\ C3 \\ C'_2\ C3 \end{array}\right.$$

Mais nous n'avons pas touché à C3 ; remplaçons-le maintenant par son image ; nous aurons :

$$\left\{\begin{array}{l} C_2\ C'3 \\ C'_2\ C'3. \end{array}\right.$$

Or, si on compare ces quatre arrangements distincts, on voit qu'on a quatre corps différents, deux à deux énanthiomorphes :

$$C_2\ C3' \ ;\ C_2\ C'3$$
$$C'_2\ C3' \ ;\ C'_2\ C'3.$$

Ceci établi, il n'est pas difficile de généraliser : les stéréo-isomères que nous venons de trouver dans le cas de deux atomes de carbone asymétrique, existent, quelles que soient les substitutions qu'on puisse faire sur les autres atomes de carbone de la chaîne. Il est évident que si l'atome C4 devient asymétrique à son tour, son asymétrie s'adjoindra à l'asymétrie primitive qu'il viendra compliquer ; supposons que cette hypothèse vienne à se réaliser, et représentons les deux formes de C4 par C4. C'4. Il en résulte qu'en substituant successivement C4 et C'4,

on obtiendra 8 isomères distinctes, et chaque fois qu'on introduit dans une molécule un nouvel atome de carbone asymètrique, il faut multiplier par 2 le nombre des isomères stéréochimiques. Soit donc n le nombre total des atomes de carbone asymétrique dans une molécule ; le nombre total d'isomères sera $2n$. Ces isomères sont deux à deux énanthiomorphes. Si on considère les racémiques possibles, il y aura 2^{n-1} ; ces 2^{n-1} racémiques sont de véritables stéréo-isomères. On peut donc dire que quand un composé contient nC atome de carbone asymétriques, le nombre des isomères stéréochimiques est de 2^{n-1} susceptibles d'exister sous deux formes, l'une droite, l'autre gauche.

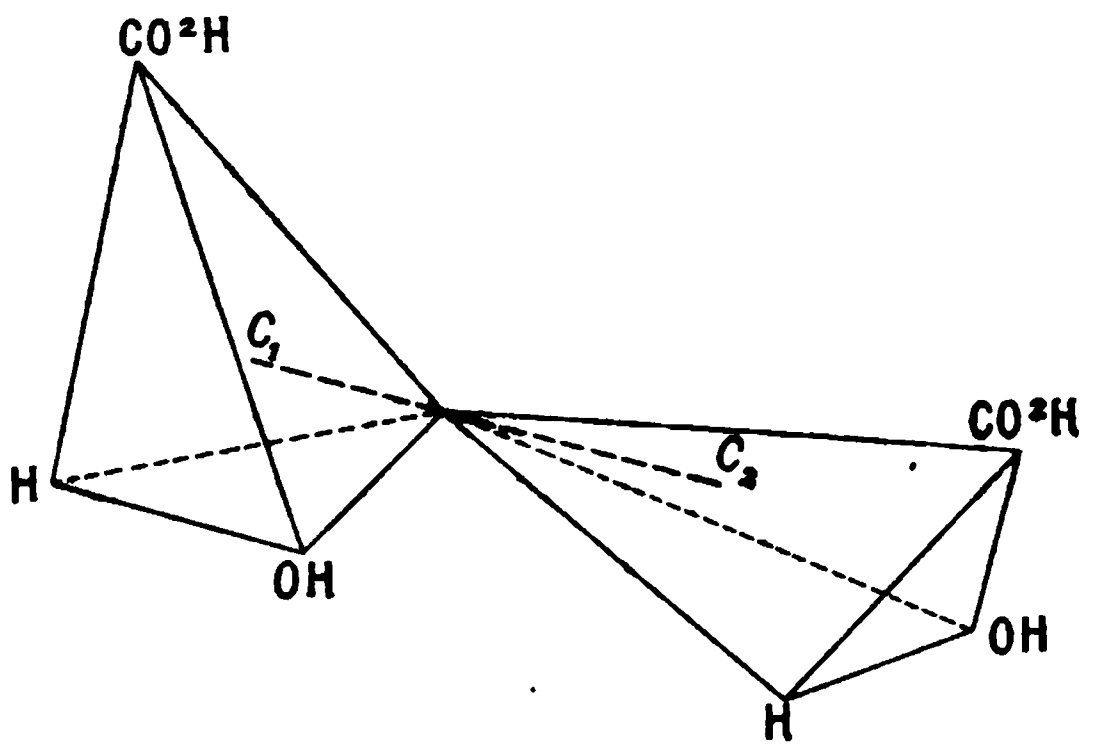


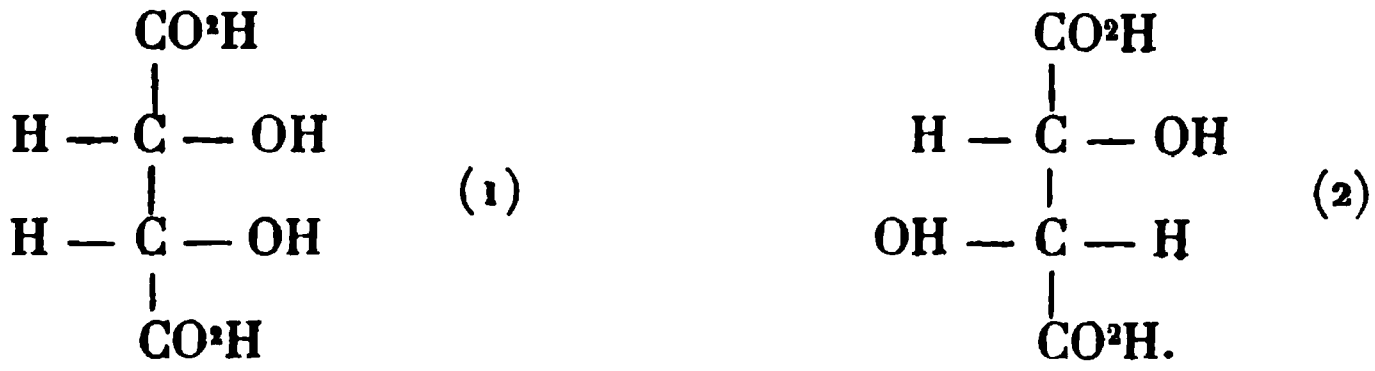
Fig. 83.

Nous devons étudier ici un cas particulier intéressant ; c'est celui d'un corps dont la formule, sur le plan, est symétrique ; c'est-à-dire, telle que les carbones asymétriques soient placés d'une façon symétrique, par rapport au reste de la molécule. Soit l'acide tartrique :

$$CO^2H.\ CHOH.\ CHOH.\ CO^2H.$$

Cette molécule renferme deux carbones asymétriques, mais elle est toutefois parfaitement symétrique par rapport au plan médian. Ecrivons cette formule dans l'espace. On peut adopter pour cette représentation deux tétraèdres, car les groupes carboxyles se réduisent, comme nous l'avons vu, à une figure plane, qui ne joue aucun rôle dans la symétrie (fig. 83). Faisons passer un plan par la ligne C1. C2 ; il est facile de voir qu'il laisse à droite un carboxyle et un oxhydrile, et à gauche, la même chose. Nous nous trouvons donc en face de deux manières de représenter l'acide tartrique, par projection plane,

Projetons, en effet, cette figure sur un plan : on obtient les deux schémas suivants :



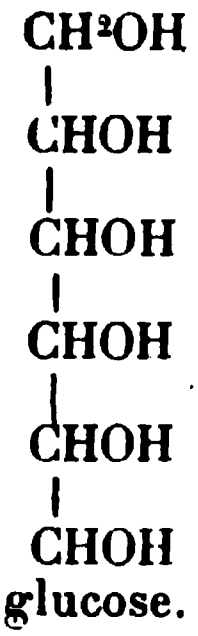
Ces deux solides sont différents et ne sont pas l'image l'un de l'autre. Considérons les isolément, et demandons-nous s'ils peuvent jouir du pouvoir rotatoire. Soit le schéma (2) ; il jouit du pouvoir rotatoire, car il diffère de son image dans un miroir, et peut exister sous deux formes énanthiomorphes. Considérons maintenant le schéma (1) ; il possède un plan de symétrie, il est identique à son image ; par suite, il ne jouit pas du pouvoir rotatoire.

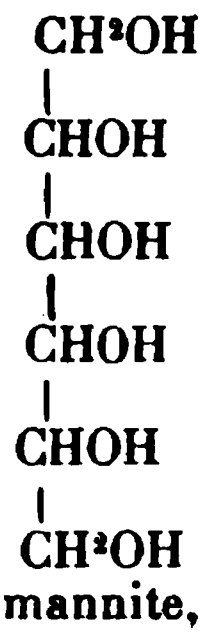
Donc, dans ce cas, les deux carbones asymétriques se sont neutralisés l'un l'autre, et nous voyons qu'une molécule, quoique susceptible de renfermer deux carbones asymétriques, peut toutefois rester asymétrique.

On voit donc que, quand la molécule d'un corps écrite sans s'occuper de la stéréochimie, se trouve être symétrique, le nombre des isomères décroît : il devrait être ici de 4, et il n'est que de 3, car l'un des acides se trouve être un inactif indédoublable.

D'une façon générale, quand il y a n atomes de carbone asymétrique dans une molécule, le nombre total des isomères est de 2^n, et celui des racémiques de 2^{n-1}. Quand il y a un plan de symétrie dans le schéma plan de la molécule, le nombre des racémiques est divisé par 2, et se trouve être de 2^{n-2}, auxquels il faut ajouter 2^{n-3} inactifs ; par conséquent le nombre total des isomères est de $2^{n-1} + 2^{n-3}$.

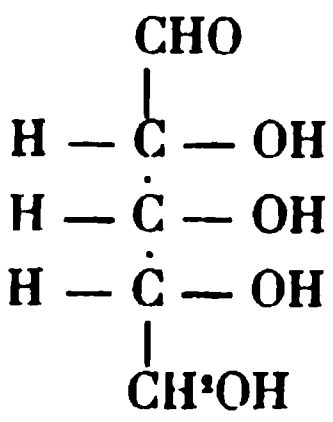
Comme exemple, cherchons ce qu'il advient dans le cas d'un composé renfermant 4 atomes de carbone asymétrique. Il suffit de faire $n = 4$; on trouve qu'il y a 16 isomères possibles (c'est le cas du glucose) ; ils sont énanthiomorphes, deux à deux ; le nombre des racémiques est de 8. Mais si on introduit de la symétrie, ce qui a lieu par hydrogénation dans le cas du glucose et donne la mannite :

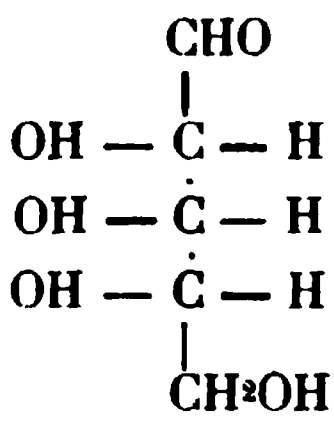

glucose.


mannite,

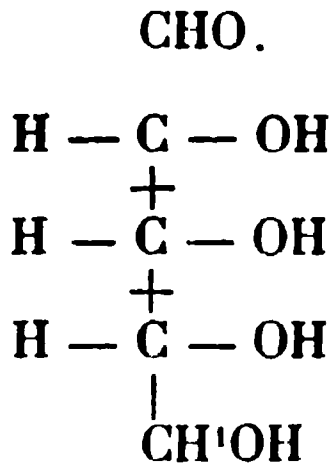
on a 2 inactifs, 4 racémiques et 8 énanthiomorphes.

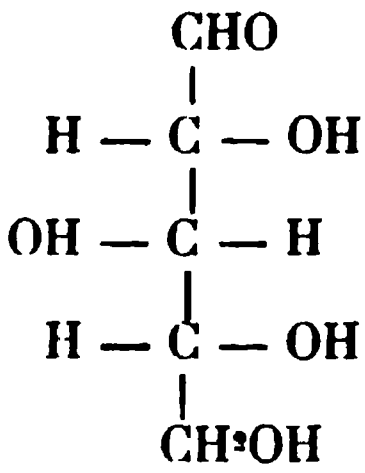
Pour les représenter, on peut se contenter de formules donnant la projection des tétraèdres sans avoir recours à la représentation du tétraèdre lui-même. Soit par exemple, à rechercher les isomères possibles d'un sucre en C^5. Les énanthiomorphes seront :

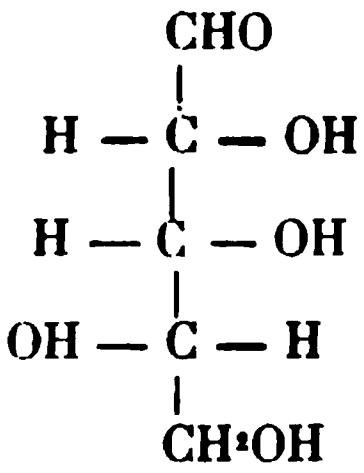


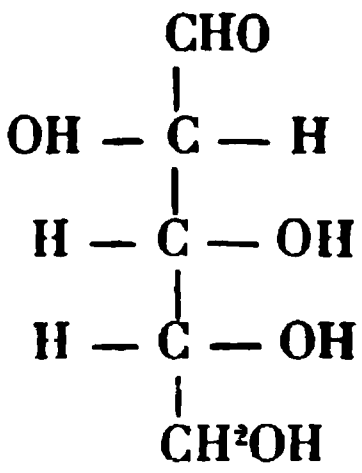


Les racémiques seront :









Il est facile de voir qu'en hydrogénant on diminuerait beaucoup le nombre des isomères.

Produit d'asymétrie et grandeur du pouvoir rotatoire. — Nous savons maintenant que pour qu'un corps soit doué du pouvoir rotatoire, il faut, et il suffit, qu'il renferme dans sa molécule un atome de carbone asymétrique; mais nous avons vu que si l'existence

du pouvoir rotatoire implique toujours celle d'un carbone asymétrique, l'existence de celui-ci ne confère pas toujours, forcément, le pouvoir rotatoire.

On peut se demander s'il n'existe pas une relation entre le degré de dissymétrie, c'est-à-dire la nature des groupements provoquant la dyssymétrie, et la grandeur du pouvoir rotatoire. Le problème ainsi posé offre de très nombreuses difficultés de solution, qui tiennent aux causes qui peuvent faire varier le pouvoir rotatoire ; et, d'autre part, à ce pouvoir rotatoire lui-même, qui peut varier suivant le mode d'évaluation adopté, et suivant l'état de condensation du corps considéré.

La question a été tout particulièrement étudiée par Crum Brown et P. Guye. La voie suivie par le premier de ces deux savants, conduit à des conceptions fort compliquées, celle de Guye est plus simple. En voici la démonstration donnée par Frundler, elle mérite de nous retenir un moment, par l'importance qu'elle pourra acquérir ultérieurement.

« Si l'on admet que la grandeur du pouvoir rotatoire est une fonction simple de la dissymétrie, il faut rechercher quels sont les facteurs qui provoquent l'accroissement ou la diminution de cette dissymétrie ; en d'autres termes, quels sont les facteurs qui déforment le tétraèdre, et qui l'écartent de sa forme primitive régulière. Ces facteurs dépendent évidemment de la nature spécifique des groupements, en second lieu de leur masse, et en troisième lieu de leur situation dans l'espace.

« Envisageons le cas d'un corps de la formule CRR'R''R''', dans lequel on remplacera l'un des radicaux R''' par des radicaux analogues au point de vue chimique, par exemple, un méthyle par un éthyle, un propyle normal, etc. Il est évident que, dans ce cas, l'influence de la nature chimique des groupements sera faible, vis-à-vis de celle des deux autres facteurs (masse et situation des groupements). Or, remarquons qu'il s'agit ici de forces concourantes, dont il est possible de composer les moments de façon à réduire les actions totales au produit d'une masse M, égale à la masse totale du radical R''', par un certain bras de levier qu'il restera à déterminer.

« Nous arrivons ainsi, grâce à des hypothèses qui, *a priori*, n'ont rien d'inadmissible, à considérer le pouvoir rotatoire, comme une fonction assez simple des masses des groupements rattachés au carbone asymétrique.

La molécule étant en équilibre, la résultante totale de toutes les forces est nulle. Nous n'avons donc à nous occuper que des masses et de leur position, ou plus simplement, de la position de leur centre de

gravité. Le pouvoir rotatoire pourra être considéré comme une fonction de la position du centre de gravité. Il reste à choisir la forme de cette fonction, de telle façon qu'elle rende des variations du pouvoir rotatoire en grandeur et en signe.

« Considérons le tétraèdre régulier primitif *a.b.c.d*. Il possède six plans de symétrie qui sont les plans *ad.*α., *c.d.*γ., *b.d.*β, etc. Tant que deux des groupements rattachés à l'atome de carbone sont identiques, le centre de gravité reste compris dans un plan primitif de symétrie, le pouvoir rotatoire est nul. Rendons les quatre groupements différents, le centre de gravité n'est plus compris dans aucun plan de symétrie, le corps est actif.

« Appelons d_1 d_2, etc. les distances du centre de gravité aux plans primitifs de symétrie. La première condition à remplir par la fonction cherchée, est d'être nulle lorsque l'un quelconque des facteurs d_1. d_2., etc. est nul. La fonction la plus simple qui réponde à ce desideratum est évidemment celle-ci :

$$K\,(d_1 \times d_2 \times d_3 \times d_4 \times d_5 \times d_6)$$

« On remarquera que ce produit de six distances donne en quelque sorte une mesure du déplacement du centre de gravité, c'est-à-dire de la dissymétrie de la molécule, d'où le nom de produit d'asymétrie qui lui a été donné par M. Ph. Guye.

« L'évaluation des distances d_1. d_2. même dans le cas le plus simple, est un problème impossible à résoudre actuellement si on tient compte du bras de levier des divers groupements, de leurs influences spécifiques, etc.

« Toutefois, si l'on se contente de vérifications qualitatives, et qu'il suffise que l'accroissement ou la diminution du pouvoir rotatoire soit indiqué par la variation du produit d'asymétrie P, on peut remplacer la formule ci-dessus par celle-ci :

$$P = \frac{(a-b.)\,(a-c)\,(a-d)\,(b.-c.)\,(b.-d)\,(a-d)}{(a+b+c+d)^6}$$

dans laquelle *a*. *b*. *c*. et *d* représentent les masses des groupements, unis au carbone asymétrique.

Cette formule n'est justifiée que si les groupements sont concentrés en des points matériels placés au sommet du tétraèdre considéré comme régulier. Elle remplit bien la condition énoncée ci-dessus, à savoir, de donner à P une valeur nulle, toutes les fois que deux des groupements deviennent identiques.

« Attribuons maintenant un signe positif ou négatif aux distances $d1$ et $d2$, suivant que le centre de gravité se trouve d'un côté ou de l'autre, chaque plan de symétrie primitif et posons l'identité :

$$\frac{(a-b)(a-c)(a-d)(b-c)\,b-d)\,c-d)}{c\times b\times c+d)^6} = d1\times d2\times d3\times d4\times d5\times d6$$

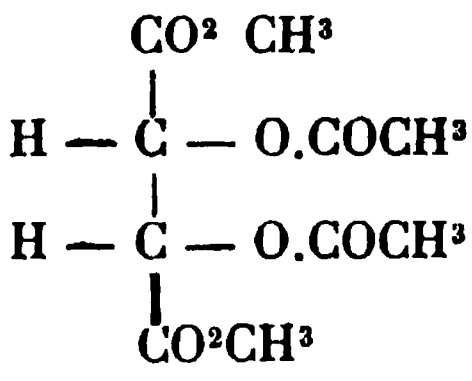
Le signe du produit $d1\times d2\times d3$, etc., sera positif ou négatif, suivant qu'il y aura un nombre pair ou impair de facteurs affectés du signe. Le signe du premier membre ne dépend que du numérateur et suivra la même règle.

« Supposons $a > b. > c > d$, et passons d'un isomère optique à son inverse, c'est-à-dire, permutons $b.$ avec a; nous voyons qu'un seul des facteurs change de signe $(a - b)$; le produit P conservera donc sa valeur absolue, mais il sera affecté du signe contraire.

« De même, permutons a avec c ; cette fois trois des facteurs changent de signe $(a - b)\,(a - c)\,(b - c)$. De quelque façon qu'on fasse la permutation, il y a toujours inversion du signe de P. La formule ci-dessus rend donc compte du fait que deux isomères optiques ont un pouvoir rotatoire égal, mais de signe contraire.

« Jusqu'ici les vérifications sont absolument rigoureuses ; il n'en est pas tout à fait de même des autres conséquences de la formule simplifiée du produit d'asymétrie, et on n'a pas lieu de s'en étonner si l'on se souvient que pour établir cette formule, nous avons été obligés de négliger l'influence du bras de levier et des actions spécifiques des groupements les uns sur les autres. En d'autres termes, nous avons considéré le tétraèdre comme régulier.

« Remarquons d'abord que le produit P s'annule non seulement lorsque deux groupements deviennent identiques, mais même simplement lorsque leurs masses sont égales. Il devrait résulter de là qu'un corps, tel que le diacétyl tartrate de méthyle qui renferme deux carbones asymétriques identiques :



devrait être inactif, puisque les masses des groupements CO^2CH^3 et $O.COCH^3$ sont égales.

Or, ce composé est fortement lévogyre. Il est vrai que si l'on passe au diacétyl tartrate d'éthyle, dans lequel l'un des deux groupements devient plus lourd, on constate un changement de signe. La vérification est donc approximative, et l'on peut dire que si l'on remplace une masse $b. < a$ par des masses graduellement croissantes, le changement de signe coïncidera à peu près avec le moment où l'on aura $b = a$, tout au moins dans le cas des composés semblables et de chaînes courtes.

« Posons maintenant $a > b. > c > d$, et remplaçons la masse a par une masse $a^1 > 1$, le numérateur ne changera pas de signe et il devra en être de même du pouvoir rotatoire.

« Cette conséquence se vérifie encore assez bien dans certains cas. En particulier, tous les dérivés de l'alcool amylique :

$$C^2H^5 - \underset{\displaystyle H}{\overset{\displaystyle CH^3}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}} - CH^2OH$$

dans lesquels on remplace le groupement CH^2OH par des radicaux plus lourds que $C^2H^5 = 29$, sont dextrogyres comme le chlorure.

« Nous avons vu qu'il devait y avoir changement de signe du pouvoir rotatoire, lorsqu'on remplace la masse b par une masse $b' > a$.

« Au contraire il n'y aura pas d'inversion si l'on remplace C par $C^1 > a > b$ deux facteurs devenant négatifs, le produit est encore positif. C'est ce qui se présente lorsqu'on passe de l'acide malique à l'acide propionyl malique.

$$H - \underset{\displaystyle CH^2\ CO^2H = 59}{\overset{\displaystyle CO^2H = 45}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}} - OH = 17 \qquad H - \underset{\displaystyle CH^2\ CO^2H = 59.}{\overset{\displaystyle CO^2H = 45}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}} - O.COCH^2CH^3 = 73$$

Ces deux composés sont, en effet, lévogyres.

« Remplaçons maintenant la masse d, par des masses de plus en plus grandes et représentons par une courbe, la variation de P en portant en abscisses les valeurs de d et en ordonnées les valeurs correspondantes de P.

« Admettons que P soit positif lorsque $d < a$ quand $d = a$ la courbe doit couper l'axe de x, de même lorsque $d = b$ et $d = c$. Il y a donc

trois changements de signe. De plus, comme la fonction P est continue, la courbe doit présenter une série de maxima et de minima entre les points $d = c$, $d = b$, $d = a$. Enfin, si nous faisons $d = \infty$, la formule simplifiée prend la forme :

$$P = \frac{d^3}{d^6} = \frac{1}{d^3} = \frac{1}{\infty} .$$

Ce qui signifie que lorsqu'une des masses croît énormément, la courbe de variation du produit d'asymétrie devient asymptotique à l'axe des x et que le pouvoir rotatoire devient égal à zéro. »

Nous n'insisterons pas davantage sur les diverses conséquences du produit d'asymétrie, mais nous ne saurions taire qu'il paraît devoir jouer un rôle très important, dans un avenir prochain et dans une voie connexe.

Demandons-nous maintenant ce qu'il advient du pouvoir rotatoire quand on introduit dans une molécule plusieurs atomes de carbone asymétrique? L'expérience a montré que chaque atome asymétrique introduit dans une molécule agit comme si tout le reste de la molécule était inactif et les effets optiques s'ajoutent algébriquement.

La stéréochimie de l'azote. — L'important chapitre de la stéréochimie de l'atome de carbone s'est doublé, en ces derniers temps, d'un problème non moins intéressant, celui de la configuration de l'atome d'azote. On a reconnu que l'atome d'azote, déjà si complexe par ses affinités variables, est susceptible de fournir des isoméries provenant d'une saturation asymétrique. La question de l'azote asymétrique est encore peu avancée, et cependant, elle nous permet d'entrevoir déjà une ample moisson de faits particulièrement instructifs. Jusqu'ici les schémas proposés pour le représenter, ne donnent pas entière satisfaction ; l'avenir paraît prochain, cependant, où la stéréochimie de l'azote, nous permettra de faire, dans le domaine des corps azotés albuminoïdes, très vraisemblablement, des découvertes d'une importance tout exceptionnelle.

On sait que l'atome d'azote peut être, soit trivalent, soit pentavalent, et dans ce cas on a reconnu que les deux nouvelles valences jouissent de propriétés distinctes des trois premières. D'autre part, l'extrême instabilité — la labilité toute particulière — de l'atome d'azote, fait que les groupements saturant ses valences jouissent d'une grande liberté de mouvement et semblent voyager dans une même molécule, d'un atome au suivant, sous l'intervention d'une même énergie chimi-

que extérieure et sous l'influence d'une cause encore obscure dans son essence, mais pas très éloignée sans doute de celle que nous concevions comme constituant l'individualité à la molécule albuminoïde dans un travail récent ; bien plus, l'azote communique fréquemment cette propriété singulière aux atomes de carbone qui se trouvent dans la même molécule. Insister sur ces faits serait superflu.

On admet qu'une molécule NRR'R'', qui ne jouit jamais du pouvoir rotatoire doit cette propriété à ce qu'elle ne présente pas de configuration stable et que les groupements R. R'' R''' se trouvent au même instant dans toutes les positions possibles autour de l'atome d'azote ; l'ensemble, quoique dissymétrique au fond, formant un système homogène et régulier, où les dissymétries partielles s'annulent mutuellement.

Aussi, malgré de nombreuses recherches et d'aussi nombreuses tentatives de synthèse, a-t-il été impossible jusqu'ici, d'attribuer une configuration quelconque à un atome d'azote trivalent, dont les affinités sont saturées par des groupes monovalents.

Les corps renfermant un atome d'azote pentavalent et disymétrique existent sous deux formes inverses douées de pouvoirs rotatoires égaux de signe inverse. Ceci se présente notamment dans le cas des corps renfermant, attaché à la molécule d'azote, un atome de chlore ou de brome. L'expérience montre qu'un corps représenté par la formule générale NRR'R''R'''Cl, admet une forme énanthiomorphe, mais qu'il acquiert de la symétrie dès qu'il prend la forme $NR^2R'R''Cl$, c'est-à-dire, dès que deux des groupements deviennent identiques.

En se basant sur ces considérations, on a cherché à donner à l'azote une structure stéréochimique représentée par une double pyramide à base triangulaire, au centre de laquelle se trouve l'atome d'azote. Ce mode de représentation est assez imparfait et ne doit être conservé qu'à la condition de supprimer l'état de stabilité interne.

On a donné le nom d'*azote asymétrique*, par analogie avec l'atome de *carbone asymétrique* à un atome d'azote pentavalent, dont les cinq atomicités sont saturées par des groupements différents, comme nous l'avons vu plus haut.

Les substances dérivées de cet azote asymétrique et dont le nombre est aujourd'hui très grand, s'obtiennent par l'introduction successive de divers radicaux, méthyle, propyle, benzyle, etc., dans la molécule de l'ammoniaque ; on obtient ainsi un racémique généralement dédoublable par fermentation. Ces produits actifs sont d'une instabilité exceptionnelle, et il suffit de circonstances insignifiantes en appa-

rence, pour transformer immédiatement le produit actif en produit inactif.

Si la configuration stéréochimique de l'azote est encore un sujet à peine ébauché ; l'étude de l'isomérie des corps azotés renfermant du carbone est au contraire plus avancée ; sans que, toutefois, il y ait ici des certitudes et des faits aussi généraux que dans les composés dérivés des hydrocarbures, et l'on peut dire que le peu de stabilité des composés azotés et la fréquence des phénomènes de tautomérie, ne permettent pas de tirer des conclusions dont la certitude approche, même de très loin, celle des spéculations auxquelles donnent lieu les isoméries du carbone. Les groupements fonctionnels que l'on peut rencontrer dans ces corps azotés carbonés sont de deux sortes :

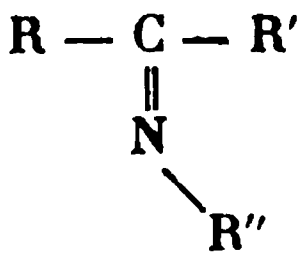
$$= C = N -$$
$$= N = N -$$

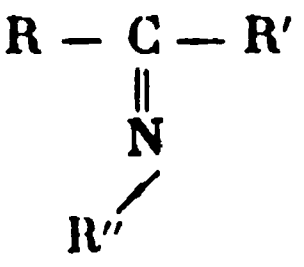
On peut les prendres comme types de deux séries distinctes. A la première renfermant le groupement $= C = N -$ appartiennent les oximes, les acides oximidés, les hydrazones, etc. ; à la seconde se rattachent les diazoïques.

On a cherché à expliquer l'isomérie existant dans la série des oximes, à l'aide d'un grand nombre de configurations géométriques.

Nous ne nous attarderons pas sur les hypothèses qu'on a faites à ce sujet ; nous nous bornerons à indiquer la théorie de HANTZSCH et WEMER. Ces auteurs admettent que, lorsque l'azote est lié doublement à un atome de carbone ou à un atome d'azote, le groupement saturant la troisième valence n'est pas situé dans le même plan que les deux autres et n'est pas libre d'osciller d'un côté ou de l'autre de ce plan.

Si nous prenons comme plan renfermant les valences communes du carbone et de l'azote, celui de cette page, un dérivé azoté $RR'CN - R''$ pourra être représenté par les deux schémas :



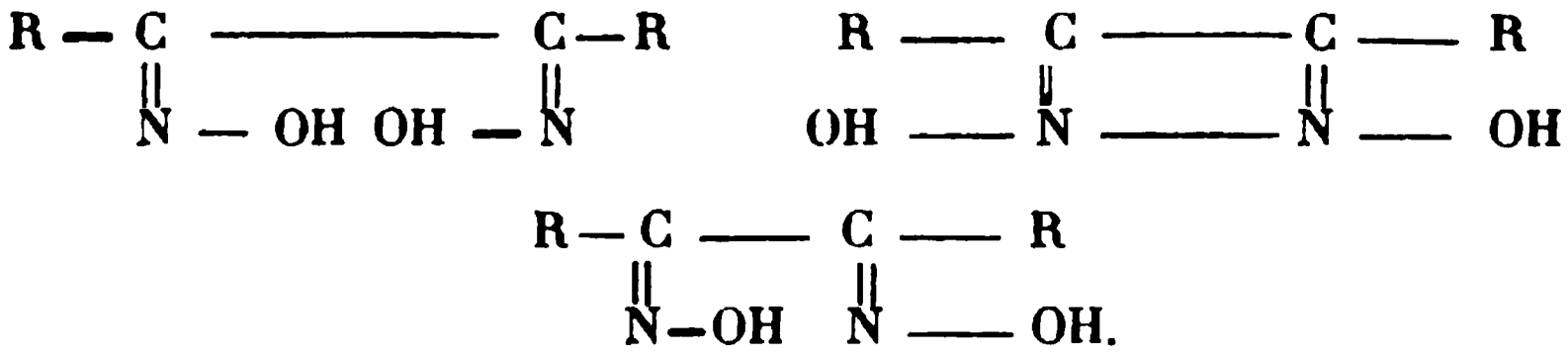


suivant que le groupement R'' sera d'un côté ou de l'autre du plan CN. On voit facilement que si $R' = R$ les deux figures pourraient être amenées à coïncider et n'auraient pas d'isomères. Quand $R \gtrless R'$ les

positions d'équilibre du radical R'' ne sont pas forcément symétriques, ce qui fait qu'elles peuvent correspondre à deux isomères, dont les propriétés physiques et chimiques seront différentes. Ainsi, considérons une aldoxime RCH = NOH; il se présente deux états isomériques différents qu'on peut représenter par les deux schémas suivants :

On donne au premier de ces isomères le nom de syn-aldoxime, et au second, celui de anti-aldoxime.

Les aldoximes dérivant des dicétones sont susceptibles d'exister sous trois formes isomériques connues, et qu'on peut représenter par les trois schémas dissemblables suivants :



On donne le nom de *syn* à la première, *anti*, à la seconde. et d'*amphi-aldoxime* à la troisième.

Ce mode de formuler est très général et s'applique à tous les dérivés des oximes, aldoximes, cétoximes, acides oximés carbonique, aldoximes carboniques, etc. Il convient de remarquer que si l'expérience ne permet pas toujours d'isoler les isomères prévus par la théorie, cela tient à ce que souvent il n'y a qu'un seul de ces isomères qui soit stable, les autres modifications instables tendant toujours à se transformer en cette modification stable.

Etant donné deux oximes, il est indispensable de savoir déterminer si elles sont *syn* ou *anti;* le procédé donnant les meilleurs résultats a été indiqué par M. Bechmann ; il est connu sous le nom de *migration moléculaire*.

Il repose sur l'action exercée par certains réactifs, parmi lesquels se trouvent le perchlorure de phosphore, l'acide sulfurique concentré, l'acide chlorhydrique, sur les oximes. Dans cette réaction, il se produit une permutation entre le groupement OH et le groupement rattaché au carbone et le plus voisin de l'azote. Une oxime dela formule (1)

traitée de cette façon donne un dérivé tautomère d'une anilide, puis l'anilide elle-même :

$$\underset{\text{Oxime}}{R-C(=N-OH)-R'} \rightarrow \underset{\text{dérivé tautomérique d'une anilide}}{R-C(=N-R')-OH} \rightarrow \underset{\text{anilide}}{R-CO-NH-R'}$$

On admet avec logique, semble-t-il, que les groupements qui permutent sont ceux qui étaient les plus voisins, et si les groupements saturant l'atome de carbone sont différents, rien ne sera plus facile que de dire, que celui qui a pris la place de l'oxydrile était le plus voisin. On trouve de même que, dans le cas des aldoximes, représentées par les formules :

$$(1)\quad R-C(=N-OH)-H \qquad (2)\quad P-C(=N-OH)-H$$

Le schéma (1) ne pourra donner d'eau sans isomérisation, tandis que le schéma (2) se déshydratera aisément.

Bref, c'est par l'étude des produits d'isomérisation ou de déshydratation, ou de permutation, ou encore de démolition complète, qu'on arrive à connaître avec une quasi-certitude la structure géométrique de l'oxime. Nous dirons seulement, qu'en ce qui touche la stabilité des oximes, des hypothèses extrêmement hardies et du plus haut intérêt spéculatif ont été émises ; elles ont trait, surtout, à la facilité de permutation et de substitution d'un groupe, par le suivant (1).

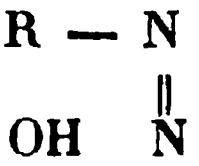
Quant aux isoméries appartenant au groupe des diazoïques, renfermant le radical — N = N — on sait depuis longtemps que ces composés se présentent sous deux formes qui se différencient par des caractères généralement très nets. On a donné aux premiers le nom de diazoïques normaux et aux seconds celui d'isodiazoïques ; les premiers sont d'une instabilité exceptionnelle, quant aux seconds ils sont, au contraire, très stables. M. Bamberger a proposé de représenter les diazoïques par les deux formules suivantes :

$$R-N=N-OH$$
$$R-NH-NO.$$

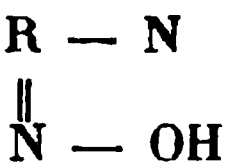
(1) Pozzi-Escot : *Energie chimique primaire de la matière vivante et Nature des diastases*, 2 vol., Paris 1903 et 1904. Rousset, éditeur.

La première s'appliquant aux diazoïques normaux et la seconde aux isodiazoïques.

M. HANTZSCH a, au contraire, proposé de conserver aux diazoïques la même formule qu'aux oximes. Appliquant la configuration *syn*, aux azoïques normaux et la configuration *anti*, aux isodiazoïques :

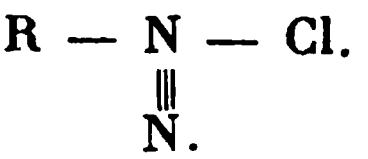


Diazo. normal.



iso.-diazo.

Enfin, il attribue aux sels des diazoïques la formule suivante qui les rapproche des sels d'ammonium :



C'est là encore une question neuve, sur laquelle on a beaucoup écrit, mais sur laquelle on n'a dit que peu de choses de réellement précises.

Phénomènes de tautomérie. — Nous avons admis jusqu'ici (sauf en ce qui touche à l'azote) ; que les groupements fonctionnels ont une stabilité absolue. En réalité, il n'en est pas toujours ainsi, et certains groupements fonctionnels peuvent subir une sorte d'isomérisation.

Ces phénomènes se passent même, dans certaines circonstances, avec une excessive facilité.

Il faut rapprocher de ces phénomènes les racémisations spontanées qu'on observe dans un grand nombre de cas ; on sait que certains dérivés, maliques, en particulier ; perdent de leur activité au bout d'un certain temps — ; et aussi les phénomènes d'isomérisation qui s'effectuent sous l'influence d'agents absolument neutres en apparence. C'est ainsi que l'amylate de sodium, actif, se transforme en amylate inactif, lorsqu'on le chauffe ; ce cas est très général et se retrouve pour l'acide tartrique, et un grand nombre d'acides polyatomiques.

Prenons, par exemple, un corps à fonction cétonique et répondant à la formule :

$$R.\,CO.\,CH^2.\,R'$$

lorsque R et R' ont une constitution déterminée, le cétone considéré se présente sous deux formes distinctes qui sont dites tautomères.

L'isomérisation résulte de la mobilité d'un atome d'hydrogène fixé sur le carbone voisin de la fonction cétonique; et voici comment se produit cette isomérisation.

L'hydrogène mobile change de place et se porte sur l'atome d'oxygène ; il en résulte la formation d'une double liaison entre atome de carbone, l'atome d'oxygène passant à l'état d'oxydrile on a :

$$R - CO - CH^2 - R.$$

donnant :

$$R - C(OH) = CH. R.$$

Les deux corps résultent d'une sorte d'isomérisation qui est sous la dépendance de la nature de R et de R'. Ces deux formes sont dites tautomères.

L'une, la forme oxydrile, est dite, forme énolique, l'autre est dite forme cétonique. Ces deux formes peuvent d'ailleurs coexister simultanément, on peut obtenir à la fois, des dérivés correspondant à l'une et à l'autre.

C'est un cas très général et très répandu en chimie organique ; et dans un grand nombre de réactions, on voit intervenir le corps à forme énolique, ou le corps à forme cétonique.

Que devient, dans ce cas, la stabilité interne ?

Il est probable qu'elle ne pourra subsister, et, dans un avenir prochain, force sera de reconnaître que, dans certains composés, les liaisons des atomes entre eux ne sont pas rigides, et d'admettre, que les atomes sont dans un état de vibration ou d'oscillation autour d'un centre moyen, ou plus exactement entre deux attractions d'affinités : c'est là le principe de la labilité. Sous l'action de la chaleur ou d'une cause autre indéterminée et variable selon les cas envisagés, les oscillations dont sont animées les atomes augmenteraient d'amplitude, à tel point que l'atome, ou le groupement pourrait, à un moment donné, dépasser une certaine zone d'attraction au delà de laquelle il serait soumis à d'autres actions plus vives qui le fixeraient, momentanément peut-être, dans une autre position. Dans bien des cas on peut admettre avec assez de vraisemblance, que certains atomes ne sont pas rattachés d'une façon absolue à d'autres atomes, mais bien, qu'ils peuvent aller librement de l'un à l'autre modifiant les valences et les liaisons, pour ne se fixer que lorsqu'on introduit dans la molécule un autre groupement, qui sert, pour ainsi dire, à le caller.

Quant aux causes qui détermineraient cette oscillation de certains

groupements, entre certaines valences, elles sont variables d'un cas à l'autre, et encore aujourd'hui bien indéterminées.

Il résulte de ceci une chose certaine, c'est que le principe de la stabilité interne est loin d'être rigoureux, et que les notions d'isoméries stéréochimiques qui en découlent, ne le sont pas davantage. Quant à la notion de constitution de la molécule, il faut lui donner une signification plus large, et surtout plus dynamique.

Il paraît extrêmement logique d'admettre, que la position d'un atome dans une molécule, dépend des actions des forces qui s'exercent entre lui et tous les autres atomes enfermés dans la même molécule, et qu'il existe, pour certains atomes, plusieurs états d'équilibre, plus ou moins voisins, et tels qu'il ne faille qu'une force très minime pour passer de l'un à l'autre.

On reconnaîtra ici la théorie qui forme la base de ma doctrine sur la *nature des diastases*, que j'ai développée dans un ouvrage spécial, sous ce titre, et ensuite avec la collaboration du Dr O. Lœw de Tokio, dans diverses autres publications. C'est le principe de labilité, plus ou moins modifié.

Notion de labilité (1). — On dit qu'une position labile existe dans une molécule, quand un atome se trouve attiré simultanément par les affinités de deux atomes voisins, et devient ainsi animé, sous cette double attraction, d'un mouvement oscillatoire, et possède dès lors de l'énergie cinétique sous forme de mouvement atomique continuel.

Ces atomes labiles occupent, dans la mélocule, si on les compare aux autres atomes, une position tout exceptionnelle. Nous verrons qu'un même atome peut occuper dans différentes molécules des volumes différents suivant le rôle qu'il y joue. C'est ainsi que l'oxygène, dans la fonction aldéhydique $C\begin{cases}=O\\ H\end{cases}$, occupe un volume plus considé-

(1) Il y a une grande différence entre la labilité et l'instabilité ; les composés instables peuvent contenir une grande quantité d'énergie potentielle, susceptible d'être libérée instantanément, et pouvant conduire de la sorte à de véritables explosions ; par exemple la nitroglycérine, les diazoïques, le fulminate d'argent.

L'instabilité labile est due à la présence d'énergie cinétique, et ne peut pas conduire à des explosions ; elle dirige et organise seulement des migrations atomiques à l'intérieur même de la molécule, il en résulte un travail interne et un dégagement de chaleur. Une position labile joue vis-à-vis de l'affinité chimique un rôle semblable à celui d'un système mécanique instable, vis-à-vis de la gravité.

rable que dans le groupe hydroxyle (OH) et que le rapport de ces deux volumes est de 1 à 0,6. Le volume atomique, dans le groupement cyanogène (— CAz) est plus considérable que dans une fonction nitrée (— NO^2) lequel est lui-même plus considérable que celui d'un groupe aminé (— NH^2), le rapport des uns aux autres étant de 1 à 0,50 à 0,13. Si l'on déterminait avec soin le volume atomique de l'hydrogène dans différents composés, on trouverait très probablement qu'il occupe un volume très différent dans une fonction aldéhyde et dans un groupe aminé (NH^2); dans une fonction méthyle, ou dans une fonction hydroxyle.

F. Stohmann, qui s'est acquis une réputation méritée en ce qui concerne les données calorimétriques, dit, avec juste raison : « L'énergie totale des composés organiques est formée de deux fractions ; l'une, la plus considérable est déterminée par le nombre et l'espèce des atomes ; l'autre, plus petite, est déterminée par la constitution, et varie, dès lors, chez les corps isomères. La seconde fraction est en relation étroite avec le volume moléculaire, le poids spécifique, le point de fusion et le point d'ébullition, l'indice de réfraction et le degré de stabilité du corps envisagé ». Il semble que nous soyons justifié d'ajouter : la première fraction, et la plus considérable, est de l'énergie potentielle; la dernière fraction, la moindre, généralement, représente le plus souvent, de l'énergie cinétique.

En fait, plus le volume moléculaire d'un composé est grand, si on le compare avec celui de ses isomères, plus il contient d'énergie cinétique sous forme de mouvement inter-atomique, d'autant plus facilement il se transformera en composés stables isomères ou polymères, et d'autant plus considérable sera la contraction à laquelle il donnera lieu. C'est ainsi qu'on observe que l'aldéhyde éthylique a un volume spécifique plus considérable que celui de l'oxyde d'éthylène, le rapport de l'un à l'autre étant de 56,4 : 50,6. Les composés organiques non saturés occupent un volume moléculaire différent de celui que l'on peut calculer, grâce aux données obtenues avec les composés saturés. Si l'on poursuit la comparaison, on constate que les alcools saturés et les acides de la série acyclique (série méthanique), sont des composés très stables par rapport aux aldéhydes; de même les hydrocarbures de la série cyclique (série benzénique). La stabilité décroît néanmoins avec le nombre des fonctions hydroxyles. La stabilité est diminuée en outre, par la présence de groupes amidés, tels que l'acide amido-malonique, qui donne de l'acide carbonique à une température très inférieure à l'acide malonique. A côté de ceci, la position relative

a une influence. Les acides β amidés sont beaucoup plus facilement décomposables que les acides α. De même chez les acides gras les atomes d'hydrogène en position α sont beaucoup plus labiles que les autres, et donnent lieu, beaucoup plus facilement, à des substitutions. Certains composés labiles jouissent d'une grande affinité pour l'oxygène moléculaire, tels sont l'acétylène ; monobromée et les cétones et les aldéhydes sodées qui s'enflamment avec une grande facilité au contact de l'air.

De telles transformations apportent des modifications considérables quant au caractère chimique de la molécule.

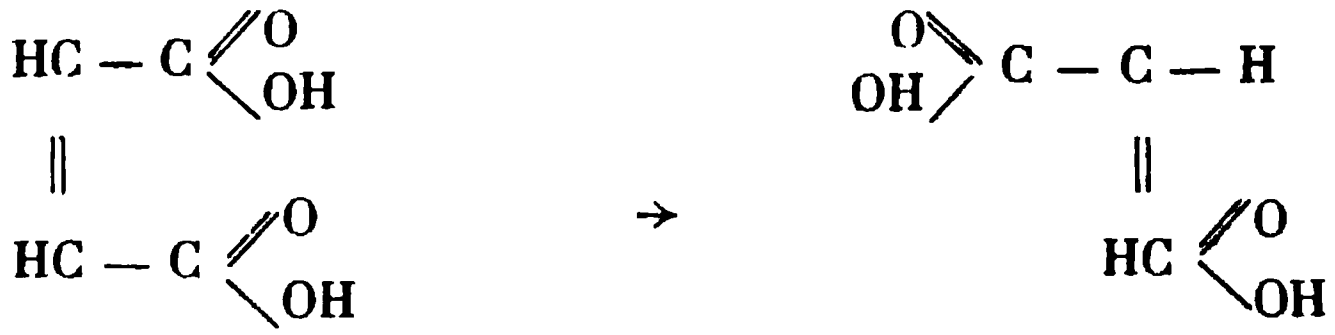
On peut citer, comme exemple, la transformation de l'isocyanate d'ammonium en urée :

$$CO = N - NH^4 = CO \begin{cases} NH^2 \\ NH^2 \end{cases}.$$

de l'hydrazobenzène en benzidine :

$$C^6H^5 - NH - NH - C^6H^5 = NH^2 - C^6H^4 - C^6H^4 - NH^2$$

de l'hydrobenzamide en amarine ; des cétones oximes en amidés , des pinacones en pinaconines ; de l'acide malique en acide fumarique :



acide maléique — acide fumarique.

Une des fonctions atomiques labiles les plus intéressantes, est celle du groupement aldéhydique $C\begin{cases} O \\ H \end{cases}$ dans lequel l'oxygène exerce une action attractive sur l'hydrogène uni au carbone, celui-ci étant généralement tétravalent, mais aussi quelquefois bivalent. L'atome d'hydrogène est donc perpétuellement dans un mouvement oscillatoire entre le carbone et l'oxygène, comme l'indiquent les formules suivantes :

$$- C\begin{cases} O \\ H \end{cases}; \qquad - C - OH.$$

Ces transpositions sont accélérées par une élévation de température, de la même manière que l'accroissement de celle-ci accroît l'affinité des substances à réagir les unes sur les autres.

L'ammoniaque, l'hydrazine, l'hydroxylamine, l'acide cyanhydrique, l'hydrogène sulfuré, les bisulfites, agissent avec une grande facilité sur les aldéhydes, et même un certain nombre d'aldéhydes sont susceptibles de s'oxyder directement au simple contact de l'oxygène atmosphérique. Certaines substances amènent des modifications très rapides. C'est ainsi qu'un peu d'acide sulfurique transforme l'aldéhyde éthylique en paraldéhyde, avec contraction et dégagement de chaleur et que la potasse caustique convertit cette aldéhyde en une résine.

Un autre groupement labile est représenté par les schémas suivants :

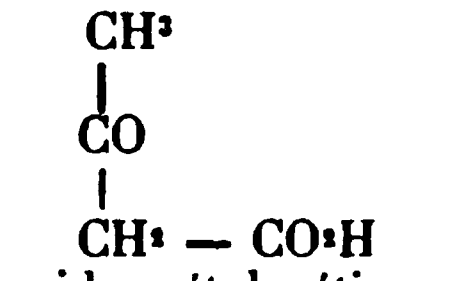
(1) se transformant facilement en (2) et (2) en (1).

En résumé, on modifie énormément la labilité des aldéhydes et des cétones, en les substituant.

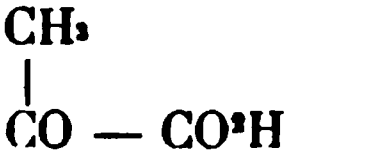
C'est ainsi que l'introduction d'une fonction amide augmente cette labilité, et, qu'au contraire, celle d'un groupe nitré la diminue, ainsi qu'il résulte de la comparaison facile des propriétés de l'amidobenzaldéhyde avec la nitrobenzaldéhyde. Cependant, la position prise dans la molécule par ces groupements substituants a, elle aussi, une très grande influence ; c'est ainsi que des groupements cétones séparés introduisent une bien plus grande labilité dans la molécule, que s'ils sont immédiatement connexes.

On peut admettre, comme règle générale, que l'accroissement du nombre des fonctions hydroxyles ou des fonctions amines, comme aussi la présence de fonctions électro-négatives et électro-positives. diminue le degré de stabilité d'un corps.

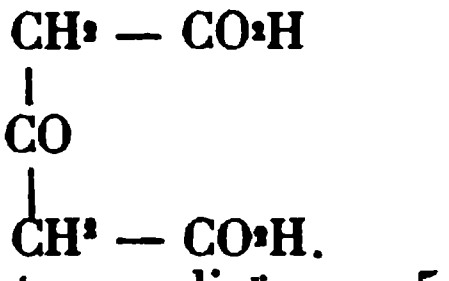
C'est ainsi que la glycérine est moins stable que l'alcool propylique ; les di et triamidobenzène, beaucoup moins stables que l'amidobenzène. La dicétone héxaméthylène est moins stable que le dioxyhéxaméthylène, et l'acide acétylacétique, moins stable que l'acide pyrurique ou que l'acide acétylpropionique ; mais ils deviennent plus stables par l'introduction d'une fonction carboxyle supplémentaire.



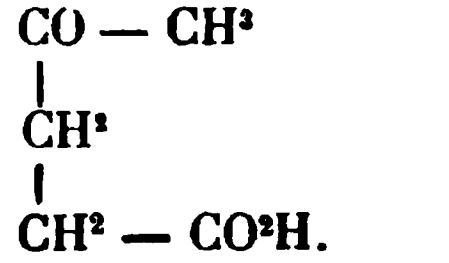
acide acétylacétique



Acide pyrurique



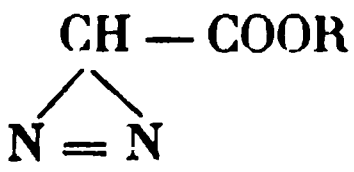
2 pentanone dioïque 1,5



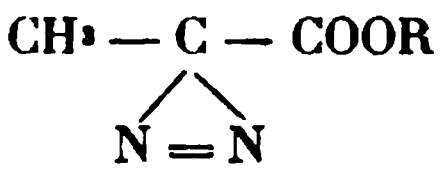
Acide lévulinique.

Il est des cas, cependant, où l'augmentation du nombre des fonctions carboxyle diminue la stabilité ; notamment quand ces deux fonctions acides sont réunies au même atome de carbone. Avec les fonctions nitrées, on observe une différence inverse ; le 1.2 dinitro propane est beaucoup moins stable que ses isomères le 1.3 et 1.1 dinitro propane. La résistance d'un composé aux agents chimique augmente avec le nombre des fonctions CH^2 qu'il renferme. C'est ainsi que le méthanol entre beaucoup plus facilement en réaction qu'aucun de ses homologues ; l'éther acétone dicarboxylique n'est pas attaqué par le phénylhydrazine si on y introduit deux groupes méthyle supplémentaires et il cesse d'être attaquée par le perchlorure de phosphore quand elle renferme quatre groupes méthyle. La position relative de ces groupes exerce également une influence très importante. C'est ainsi que le méthyl p.-diazobenzène est beaucoup plus stable que le méthyl-o.-diazobenzène.

Les β cétones aldéhydes, sont très instables et sujettes à des condensations spontanées, tandis qu'elles acquièrent une stabilité remarquable, par l'introduction d'une fonction alcoolique en α. Il y a quelques rares exceptions à cette règle ; c'est ainsi que l'éther diazopropionique est moins stable que l'éther diazoacétique :



Ether diazoacétique



Ether diazopropionique

On peut prendre, comme mesure de la labilité d'une position, la facilité avec laquelle un atome dans cette position cède sa place à un autre atome. C'est ainsi que les atomes d'hydrogène situés en position α vis-à-vis d'une position cétone ou carboxylique, présentent un degré de

labilité beaucoup plus élevé que ceux situés en β ou en γ ; les atomes d'hydrogène des groupes aminés (c'est-à-dire fixés sur un atome d'azote, ont une labilité en général beaucoup plus considérable. Mais il n'y a pas que la labilité de ces atomes d'hydrogène qui varie, dans les divers composés ; celle aussi des groupes aminés eux-mêmes subit des variations de même ordre ; et, dans quelques cas, cette fonction s'élimine sous forme d'ammoniaque, comme dans le cas de la diacétone amine ou de la phénylamine de WALLACH ; et dans d'autres cas, se trouve remplacée facilement par des positions hydroxyles, comme dans les amides des acides. Quant aux acides γ aminés, le groupe aminé est facilement éliminé avec formation d'une lactone. La position relative du groupe aminé a ainsi une grande influence ; c'est ainsi, que l'*o*- ou le *p*-amidophénol sont des bases beaucoup plus énergiques que l'aniline, tandis que le *m*-amidophénol est, au contraire, presque dénué du caractère basique.

Le passage d'une position labile à un état stable présente un certain intérêt.

Dans quelques cas il est possible de revenir de l'état stable à l'état labile ; c'est ainsi, par exemple, qu'on connaît deux modifications de la *nitro-p—acétotoluidine* ; l'une jaune, et stable à haute température, et la seconde incolore et stable, au contraire, à la température ordinaire ; et il est possible de passer de l'une à l'autre de ces formes, avec facilité. De même, l'oxime de l'oxynaphtoquinone imide, existe sous deux modifications ; l'une rouge, stable en solution alcaline, et une autre légèrement jaune, stable seulement en solution acide.

CLAISEN a déduit de ses recherches sur les dicétones 1.3. que quelques-unes d'entre elles peuvent exister sous deux modifications représentées par les deux schémas :

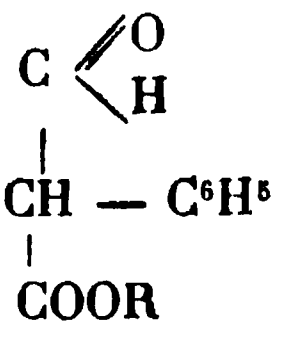
$$(1) \quad R - C(OH) = CH - CO - R'$$
$$(2) \quad R - CO - CH^2 - CO - R'$$

et, d'après lui, la stabilité de l'une ou de l'autre dépend de la température, de la nature du solvant, des radicaux présents simultanément dans la molécule. On a isolé deux formes isomères de l'éther formylphénylacétique, qu'il est facile de transformer l'une dans l'autre. L'un de ces éthers, la modification α, est un liquide ; il correspond à la formule (1) et on lui donne le nom de forme *énolique ;* la modification β est, au contraire solide, elle correspond à la formule (2) et on lui donne le nom de forme *cétonique.*

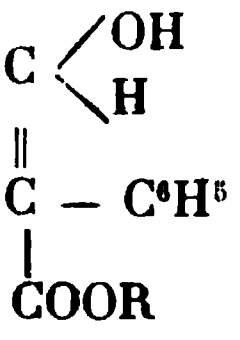
La première de ces modifications donne une coloration bleue avec le

chlorure ferrique, et se trouve être la modification stable à haute température ; c'est elle qui occupe le plus petit volume moléculaire. En solution alcoolique, on obtient la modification aldolique ; tandis qu'en solution chloroformique, on obtient la modification énolique.

Les deux schémas correspondant à ces deux formes, sont les suivants :



forme aldolique



forme énolique

Traube a également montré qu'il existe deux éthers acétylacétiques isomères, très instables, et susceptibles de se transformer avec facilité l'un dans l'autre. Les corps labiles, subissent souvent, toutefois, des modifications telles qu'il leur est impossible de passer d'une forme à l'autre, sans une dépense d'énergie considérable ; ou bien, encore, tout retour à la forme primitive est devenue impossible d'une façon définitive, par suite d'une altération profonde de la forme primitive.

Tel est le cas de la transformation des amides en oxides, ou de la transformation des homologues de l'o-nitrobenzène en un composé aminé, par échange des atomes d'hydrogène des chaînes latérales contre l'oxygène du groupement nitré De même les modifications que subit l'amidoacétone et l'amidoéthylaldéhyde, d'une façon spontanée à la température ordinaire, quand ils prennent naissance dans un milieu acide appartiennent à ce groupe de phénomènes.

Il n'est pas facile de donner, dans ces cas nombreux et divers, une explication rationnelle de la labilité, par suite de l'absence de définition rigoureuse de l'*affinité chimique* et de l'*énergie chimique*. D'après Ostwald « l'énergie chimique est la moins bien connue de toutes les formes de l'énergie, car nous ne savons pas en mesurer les facteurs actifs. La seule manière d'obtenir des données sur elle, est de la transformer en une autre forme de l'énergie. On sait qu'il est facile de la transformer en une autre espèce d'énergie ». Il a déclaré ailleurs « l'énergie chimique peut être séparée en deux facteurs, l'intensité et la capacité ». La doctrine de l'intensité de l'énergie chimique comprend un grand nombre de ces phénomènes que nous rattachons à l'affinité.

La définition donnée par GRANT ALLEN serait peut-être celle qui se rapprocherait le plus de la réalité : « L'affinité chimique, dit-il, est la force qui retient les atomes unis les uns aux autres dans une combinaison. L'*énergie chimique* est la force qui sépare les atomes et qui s'oppose à la combinaison. La force et l'énergie, la force qui rapproche et qui éloigne les atomes, se retrouvent opposées l'une à l'autre dans tous les corps, petits ou grands. L'état d'agrégation atteint par un système dépend de la proportion relative des forces et énergies présentes à ce moment »

Ceci est vrai aussi pour les molécules organiques complexes que l'on rencontre en chimie. Dans un composé très stable, la force d'affinité entre ses atomes est prépondérante, et il n'y a qu'une faible quantité d'énergie chimique présente.

D'autre part, les substances qui entrent en réaction avec une très grande facilité, sont celles dans lesquelles les atomes ne sont liés entre eux que d'une façon instable et qui peuvent se séparer les uns des autres sans une grande mise en jeu d'énergie ; c'est-à-dire, dans lesquels la force d'affinité est contre-balancée par de l'*énergie chimique*.

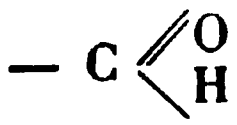
Il faut faire une distinction très nette entre les différentes sortes d'instabilité qu'on peut rencontrer en chimie. Il existe évidemment, des substances dans lesquelles certains atomes sont pourvus d'une dose d'énergie potentielle plus considérable que d'autres ; c'est-à-dire, dont l'énergie *potentielle chimique* est très élevée ; tel est le cas de l'atome d'oxygène, lié à l'azote dans la molécule oxime et des composés nitrés.

Dans d'autres cas, toutefois, certains atomes peuvent jouir d'une surabondance d'*énergie chimique cinétique* et se trouvent être dans un état de mouvement vibratoire continuel.

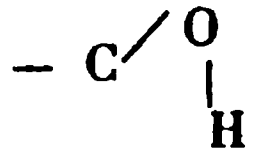
Les corps dans lesquels il y a une accumulation d'énergie chimique potentielle sont des corps explosifs ; de tels corps ne présentent aucun intérêt dans notre cas particulier. L'état d'instabilité que nous avons en vue ici est un état de liberté dit de labilité, engendré par des atomes ayant conservé un violent état vibratoire qui tendent, dès lors, à engendrer de nombreuses réactions. Il est bien évident, et facile à concevoir, que de tels atomes doivent renfermer une certaine dose d'énergie cinétique, car ils sont susceptibles d'engendrer des réactions catalytiques, en cédant une partie de leur énergie propre, aux substances au contact desquelles on les met. Tel est le cas de l'éthylaldéhyde agissant sur le cyanogène libre, ou du nitrite d'éthyle agissant sur la thio-urée.

Quand un corps labile prend une forme isomérique stable, son énergie chimique cinétique diminue ou disparaît en totalité; elle prend, dans un rapport équivalent, la forme de mouvement moléculaire, par exemple, de chaleur. Par suite de cette transformation, le volume moléculaire diminue, tandis que le point de fusion et le point d'ébullition sont élevés. Ceci est un fait intéressant et en accord parfait avec des observations faites par STOHMANN; car les corps labiles ont une valeur thermique plus élevée que la modification stable isomère.

On peut se demander comment nous expliquerons la labilité des aldéhydes par un mouvement atomique continuel; selon toute vraisemblance, le mécanisme est le suivant : en premier lieu, il y a l'atome d'hydrogène qui se trouve soumis à deux attractions différentes : celle de l'atome de carbone et celle de l'atome d'oxygène; l'attraction de l'atome de carbone étant seulement, dans les conditions ordinaires, un peu supérieure à celle de l'atome d'oxygène. En second lieu, il faut considérer les variations de situation de l'atome d'oxygène : dès que la double liaison tend à se détruire, comme il est dit dans le mécanisme précédent où l'oxygène tend à échanger une de ses valences avec l'hydrogène, c'est-à-dire que la fonction aldéhydique a passé de l'état (1) à l'état (2), l'atome d'oxygène tend à se rapprocher de l'atome de carbone. Mais il est bien évident, que ce changement dans l'état fonctionnel oxygène, a une influence sur la liaison de l'atome d'hydrogène avec l'atome de carbone, dont l'attraction devient plus vive, et dès lors, l'atome d'hydrogène tend à se détacher de l'atome d'oxygène qui, immédiatement, se soude de nouveau à l'atome de carbone par la double liaison, et s'éloigne de l'atome de carbone, pour reprendre son état primitif, c'est-à-dire, qu'on repasse de l'état (2) à l'état (1).



(1)



(2)

Mais, à ce moment, nous retombons à l'état primitif, et le cycle recommence de nouveau. L'état de labilité, c'est-à-dire d'énergie chimique cinétique, peut prendre dans un aldéhyde un taux plus élevé, dans certaines conditions, et en particulier, en présence d'une fonction amine fixée dans la molécule. Dans ce cas, les atomes d'oxygène communiquent leur mouvement aux atomes d'oxygène du groupe amine.

de la même manière qu'un aimant peut mettre en mouvement de la limaille de fer située sur une feuille de papier placée au-dessus des pôles magnétiques. Les atomes d'hydrogène en mouvement, exercent une certaine influence sur les atomes d'hydrogène du groupe aldéhydique, et augmentent son amplitude vibratoire.

Ceci nous permettrait d'expliquer, pourquoi les amidoaldéhydes sont beaucoup plus instables et beaucoup plus sujettes à des modifications spontanées, que les aldéhydes ordinaires.

Le degré de labilité est du reste, fortement influencé par les conditions de saturation du composé, par la position relative des fonctions labiles, et, enfin, par le nombre de groupement CH^2 présents dans la molécule.

C'est ainsi que l'amidoéthylaldéhyde est beaucoup plus labile que le δ amido-valéraldéhyde ; cette dernière étant apte à être distillée dans le vide sans modifications, tandis que la première se polymérise avec facilité peu de temps après sa formation.

Les amido-benzaldéhydes sont moins labiles que les amidoaldéhydes grasses, quoique réagissant encore avec une grande facilité.

Nous en resterons là des faits relatifs à la doctrine de la labilité; il y a là une forte part purement hypothétique, et non encore accessible à l'expérience directe.

Quoi qu'il en soit, ces vues hardies méritent d'être mieux connues, et de susciter des travaux. C'est dans ce but, et dans ce but seul, que nous y avons insisté ici aussi longuement. Elles se rattachent, comme on le voit, très fortement, à l'hypothèse stéréochimique, et paraissent en être la forme *avenir*, tout au moins en ce qui touche à la stéréochimie de l'azote.

CHAPITRE XIV

INFLUENCE DE LA COMPOSITION ET DE LA CONSTITUTION SUR LES PROPRIÉTÉS GÉNÉRALES DES CORPS

I. — Propriétés physiques

On a constaté depuis longtemps qu'il existe certaines relations entre les propriétés physiques et chimiques d'une part, et la composition et la constitution, d'autre part : certaines propriétés, comme la composition quantitative d'une combinaison, la densité d'un gaz, le pouvoir rotatoire d'un composé organique, etc , ont leur liaison avec la formule chimique si sévèrement établie, qu'elles semblent être une conséquence nécessaire des conceptions atomistes et moléculaires. Certainement, d'autre part, il existe d'autres relations encore inconnues ou mal connues, entre la composition et les propriétés, qui n'ont jusqu'ici qu'une valeur empirique, mais qui contiennent, en elles, le germe des notions qui pourront servir un jour à des déterminations imprévues; il est utile, nécessaire même, de les connaître et de chercher à les lier entre elles.

Au point de vue spécial qui nous intéresse ici, on peut diviser les propriétés des corps en trois grands groupes : propriétés additives ; propriétés constitutives ; propriétés colligatives.

Les premières sont des propriétés en quelque sorte atomiques, c'est-à-dire appartenant à chaque atome individuellement, étant inséparables de sa masse, et le suivant partout où il va, partout où il entre en combinaison : de telles propriétés sont essentiellement des propriétés additives ; le poids atomique est une propriété additive. On sait, en effet, qu'un atome a toujours la même masse, où qu'il soit et sous quelque état qu'il se présente ; et quand les atomes entrent en combinaison, les lois vues précédemment nous disent que la masse totale du nouveau composé est égale à la somme partielle des atomes constituants. Nous avons ici une propriété additive type, en quelque

sorte, par son exclusive rigueur. Il ne faudrait pas espérer, toutefois, trouver des propriétés toujours réellement additives; celles-ci n'existent que pour les propriétés indépendantes du milieu, et dans des conditions qui excluent l'influence du milieu. Les écarts que l'on rencontre dans l'approximation de ces propriétés additives, peuvent être ramenés souvent aux influences constitutives.

Volumes moléculaires. — Nous verrons ultérieurement que, dans les séries des composés homologues, en chimie organique, il existe une différence sensiblement constante entre les valeurs numériques de certaines propriétés : volume moléculaire, point d'ébullition, etc. Nous verrons, en particulier, que pour le volume moléculaire, calculé au point d'ébullition, une différence de CH^2 dans la série des carbures C^nH^{2n+2} correspond à une différence à peu près constante de 22 unités. Cette relation établie par HERMANN KOPP, a été vérifiée, pour les carbures, les alcools, les éthers, les acides, les aldéhydes, et les acétones.

Quoique cette valeur ne soit pas rigoureuse, il est évident qu'il s'agit bien là d'une propriété additive. HERMANN KOPP a montré, d'autre part, que quand on remplace deux atomes d'hydrogène par un atome d'oxygène, directement uni à un atome de carbone C = O, il n'y a qu'un très faible accroissement du volume moléculaire, comme il est facile de le voir dans le tableau suivant :

	Volumes moléculaires
Alcool méthylique CH^3OH	42.1
Acide formique $CH\langle^{O}_{OH}$	41.4
Alcool éthylique C^2H^5OH.	62.2
Acide acétique $C^2H^3\langle^{O}_{OH}$	63.7
Oxyde d'éthyle C^4H^9OH	106.0
Acide butyrique $C^4H^7\langle^{O}_{OH}$	107.1

On peut, de même, remplacer deux atomes d'hydrogène par un atome de carbone, sans grande modification du volume moléculaire.

Ces relations indiquent la possibilité de déduire un moyen de déterminer les VOLUMES ATOMIQUES des éléments constituant une combinaison.

En effet, si le volume moléculaire croît de 22 pour chaque addition

de CH^2, et si unatome de carbone équivaut à deux atomes d'hydrogène, on a, évidemment :

$$\begin{aligned} CH^2 &= 22 \\ C + C &= 22 \\ C &= 11 \\ H &= 5.5. \end{aligned}$$

Puisque, quand on remplace deux atomes d'hydrogène par un atome d'oxygène, il y a un léger accroissement en volume moléculaire, on en peut déduire que le volume atomique de l'oxygène, sera un peu supérieur à celui du carbone ; et, en fait, on le trouve égal à 12.2. Quand on remplace de l'hydrogène par un hydroxyle, on trouve ainsi que, dans l'hydroxyle, le volume atomique de l'oxygène ne s'est pas conservé, qu'il a subi une influence modificatrice, et celle-ci, c'est celle de la structure et de la constitution. Le volume moléculaire n'est donc pas seulement une propriété additive ; il est aussi une propriété de *constitution*, c'est-à-dire qu'il ne dépend pas seulement du nombre et de l'espèce d'atomes constituant une molécule, mais aussi de l'arrangement de ces divers atomes entre eux. C'est ainsi, par exemple, que nous trouvons, pour l'oxygène, deux volumes atomiques distincts : l'un, équivalent à 12.1, et qui correspond à l'oxygène échangeant directement ses deux liaisons avec un même atome [C = O] (l'oxygène de carbonyle) ; et l'autre qui vaut 7.8, et qui correspond à un échange des deux liaisons à deux atomes différents [— OH] (l'oxygène d'hydroxyle).

En admettant, pour les volumes atomiques, les nombres suivants :

C	O	(OH)'	H	Cl	Bi	I	S
11.	12.2.	7.8. .	. 5.5.	22.8.	77.8.	37.5.	22.6.

on peut déterminer, d'une manière approximative, par addition, le volume moléculaire Mv des corps ne renfermant que du carbone, de l'hydrogène, de l'oxygène, et les hallogènes : il suffit d'additionner entre eux les volumes moléculaires des différents atomes constituants. C'est ainsi, par exemple, qu'un corps de formule $C^aH^bO^c(OH)^d$ doit avoir un volume moléculaire égal à

$$Mv = 11\,a + 5.5\,b + 12.2\,c + 7.8\,d.$$

ce, dans les conditions où le volume moléculaire des atomes constituants a été déterminé. Soit, par exemple, l'acide valérianique C^4H^9COOH. Son volume moléculaire est évidemment :

$$Mv = 55 + 55 + 12.2. + 78 = 130.$$

car $a = 11 \times 5 = 5C.$
$b = 5.5 \times 9 = 9H$
$c = 12.2 \times 1 = O$
$d = 7.8 \times 1 = (OH).$

Le volume moléculaire déterminé expérimentalement est de 130.5, la concordance est donc parfaite ; mais il n'en est pas toujours ainsi ; par exemple, le volume moléculaire de l'oxalate d'éthyl, calculé, est de 161, et, déterminé par l'expérience, il est de 167.

Pour ce qui est des composés renfermant d'autres atomes, on a déduit expérimentalement les valeurs à attribuer à ces atomes, d'après le mode suivant lequel ils échangent leurs liaisons.

Conformément à ce qui précède, on constate expérimentalement que les liquides isomères ont le même volume moléculaire.

$C^2H^4O^2$	Acide acétique.	63.7
	Formiate de méthyle	63.4
$C^3H^6O^2$	Acide propionique	85.4
	Formiate d'éthyle	85.3
	Acétate de méthyle	84.8

La détermination du volume moléculaire permet de calculer la densité au point d'ébullition : quotient du poids moléculaire M, par le volume moléculaire Mv.

Nous avons vu, ailleurs, quelles restrictions il faut faire, quant aux modes de liaison, en particulier pour l'oxygène ; enfin, il y a lieu aussi de tenir compte un peu des différences de constitution qui modifient légèrement le volume moléculaire.

Au lieu de prendre, comme terme de comparaison, le volume au point d'ébullition, on peut le prendre au zéro absolu, ou au zéro de l'échelle centigrade. En opérant au zéro absolu, on peut espérer que les distances des molécules sont réduites au minimum, et que le volume de l'ensemble est le plus voisin de la somme des volumes de ses parties constituantes. On trouve ainsi qu'à une égale différence dans la composition, correspond à peu près une égale différence dans le volume moléculaire. Le tableau ci-dessous renferme quelques termes de comparaison à cet objet :

	Différence pour CH^2
Acide acétique CH^3COOH	56.5
Acide propionique CH^3CH^2COOH.	55.8
Acide valérianique $CH^3CH^2HC^2CO^2H$. . . .	57.4
Acide pentanoïque $CH^3CH^2CHCHCO^2H$ . . .	56.1

On peut déduire, de là, la grandeur du volume d'un élément au zéro absolu. On trouve :

$$H = 12.2.$$
$$C = 32.4.$$
$$O = 29.$$

On a également essayé d'opérer à la température ordinaire ; mais les résultats obtenus s'écartent beaucoup plus de l'additivité rigoureuse, qu'à la température du zéro absolu, ou de l'ébullition, et conduisent à des résultats négatifs. Exemple : en calculant le volume moléculaire des hydrocarbures saturés à zéro, on trouve :

	C^4H^{10}	C^6H^{14}	C^7H^{16}	C^8H^{18}	C^9H^{20}	$C^{11}H^{24}$	$C^{16}H^{34}$
	95.6	127.2	142.5	185.3	174.3	206	286.2
$CH^2 =$	15.3	15.3	15.8	16	15.9	16	

On en déduit pour H^2 la valeur 33.3, et pour le carbone la valeur négative — 17.5 valeur à écarter.

On a cherché à améliorer les relations additives de volumes moléculaires, en tenant compte de l'espace intermoléculaire, ou *covolume* K ; on obtient ainsi : le volume moléculaire vrai : ce dernier aurait un caractère additif et aussi constitutif, plus exact. Le volume moléculaire est donné, dans ces conditions, par une expression de la forme : $Mv = \Sigma Av + K$.

K étant constant et égal à 25,9 à 15°. On a pu établir de la sorte des formules empiriques, qu'on ne doit employer, toutefois, qu'avec la plus grande prudence, et pouvant servir à la détermination du poids moléculaire. Il a été néces aire de donner des valeurs particulières aux influences de constitution. Ainsi, un noyau hexaméthylénique a pour valeur 8.1 ; un noyau benzénique, une double liaison, une triple liaison, successivement par 13.2, 1.7, et 3.4. On a essayé aussi de tirer quelques déductions importantes de l'étude du volume moléculaire des corps dissous, sans grand succès ; nous traiterons, du reste, de la question dans le chapitre relatif aux propriétés des corps dissous.

Le *coefficient critique* est, lui aussi, en relation avec la composition et la constitution. Si, dans l'équation caractéristique connue des gaz peuvent être mis, dans certaines circonstances, sous la forme :

$$\frac{PKVK}{TK} = \frac{R}{3.7}$$

ou bien encore :

$$VK = \frac{R}{3.7}\ \frac{TK}{PK}$$

C'est ce rapport $\frac{TK}{PK}$ de nature additive, qu'on désigne sous le nom de *coefficient critique*. On a déterminé, approximativement, les valeurs qu'il faut attribuer aux divers éléments d'une molécule pour l'établir, ce sont :

$$C = 1.35.\ H = 0.57.\ O' = 0.87.\ O'' = 1.27.\ Cl = 2.68.$$
$$N = 1.6.\ N''' = 1.86.\ P = 3.01.$$
Double liaison = 0.88 Triple liaison 1.03.

Cette donnée permet de déterminer l'état sous lequel se présente un corps. Ainsi, par exemple, appliquée à l'acide acétique, on trouve, par le calcul :

$$2C + 4H + O' + O'' = 2.7. + 2.28 + 0.87. + 1.27 = 7.12.$$

Expérimentalement, on trouve :

$$\frac{TK}{PK} = \frac{273 + 321.65}{57.1} = 10.4.$$

On admet qu'il s'est formé des molécules doubles. Si, au contraire, le chiffre trouvé expérimentalement avait été supérieur au chiffre calculé, nous aurions pu admettre que la molécule de l'acide acétique a été dédoublée.

Il n'existe aucune propriété purement additive liée au poids de la molécule ou à sa constitution, car chaque atome conserve son poids propre, et ne souffre aucune modification dans ses propriétés essentielles, une fois entré en combinaison.

Points d'ébullition. — On rencontre, néanmoins, une relation additive, dans les température d'ébullition, et l'on peut considérer le point d'ébullition comme une température correspondante ; et, dans ces conditions, la température absolue d'ébullition T devient propor-

tionnelle au volume moléculaire V. En effet, l'équation caractéristique des gaz donne, successivement :

$$V = \frac{2T}{AP}$$

$$T = 2KAP.V$$

où KAP est une constante.

Nous verrons plus loin, qu'à d'égales différences dans la composition, correspondent aussi, d'égales différences dans la température d'ébullition.

Cependant, un accroissement régulier du poids moléculaire, exerce, comme le veut le caractère additif, une grande influence sur le point d'ébullition. Ainsi, l'alcool méthylique bout à 66° ; comme l'éther $(CH^3)^2O$ bout à — 23°, son homologue inférieur CH^3OH devrait bouillir à — 43° au lieu de 66°. (Nous verrons plus loin qu'il existe, en effet, une différence de 20° environ, entre les points d'ébullition des corps en séries homologues). Il est très vraisemblable que cette anomalie, qui se rapproche de beaucoup d'autres, est causée par l'existence de molécules doubles, dans l'alcool méthylique.

Les combinaisons effectuées sous l'influence d'affinités puissantes, et par suite, avec un grand dégagement de chaleur, ont toujours un point d'ébullition élevé, ce qui est une marque de l'influence constitutive.

On a admis que cette élévation du point d'ébullition provient de ce que, dans l'expression de la loi de MARIOTTE-GAY-LUSSAC modifiée :

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2}$$

b devient petit, *a* grand et P faible, par suite.

Dans le tableau suivant, on trouvera quelques exemples :

Composé	Chaleur de formation	Point d'ébullition
Ammoniaque. . . .	+ 12.2	— 39°
Oxyde azotique . . .	— 21.6	— 154°
Acide chlorhydrique. .	+ 22	— 84°
» bromhydrique. .	+ 23	— 65°
» iodhydrique . .	— 63	— 34°
» sulfhydrique . .	+ 48	— 62°
Chlorure phosphateux .	+ 69	— 78°

L'introduction d'atomes négatifs, dans une molécule, exerce une

grande modification sur le point d'ébullition de la substance considérée. Lorsqu'il y a substitution d'un groupe négatif par un autre groupe négatif, d'un atome de chlore par un atome de brome, par exemple, l'élévation est généralement de 20 à 23°.

La symétrie d'une molécule, symétrie moléculaire, exerce aussi une influence notable : c'est ainsi que le point d'ébullition est le plus élevé, lorsque la répartition des atomes de carbone est la plus inégale.

Enfin, la température d'ébullition est reliée très directement avec le poids de la molécule ; si directement, même, qu'on a pu se servir de cette donnée pour déterminer ces poids moléculaires, et les grandeurs moléculaires anormales. L'équation connue :

$$APV = 2T$$

qui s'applique aux vapeurs saturées, permet de déterminer les molécules complexes. On a trouvé, en outre, qu'il existe une relation très réelle entre l'élévation moléculaire du point d'ébullition, et la chaleur de vaporisation W ; elle s'exprime par la relation :

$$W = \frac{0.0198TM}{20.62} = 0{,}00096TM$$

qui permet la détermination des molécules complexes ; les solvants normaux donnent :

$$\frac{W}{TM} = 0.00096.$$

Relations optiques. — On sait qu'un rayon lumineux ne se propage pas avec une vitesse uniforme dans différents milieux. Cette inégalité de vitesse dépend de la condensation de la matière, et on donne le nom d'indice de réfraction au rapport de deux vitesses :

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{\text{Sin } i}{\text{Sin } p} = n.$$

Nous verrons plus loin comment se détermine, expérimentalement, ce rapport des vitesses et à quelles applications il a servi. On lui donne le nom d'*indice de réfraction*, et on le rapporte toujours à une substance prise comme terme de comparaison ou unité. La substance de comparaison est généralement l'air.

Cet indice ne dépend pas uniquement des corps considérés ; mais encore de la vitesse de la lumière qui les traverse et, en général, de

toutes les conditions qui ont une influence sur la densité du liquide ; et il varie aussi suivant la longueur d'onde du rayon lumineux que l'on considère.

On sait, en effet, que la lumière est formée de radiations, de longueurs d'ondes variables ; et que celles-ci subissent une diminution de vitesse différente suivant la substance qu'elles traversent.

C'est là la cause de la dispersion et du spectre, auquel donne lieu la lumière blanche.

Les indices de réfraction considérés se rapportent généralement à la lumière monochromatique du sodium, et à la série D du spectre solaire, ou à la lumière rouge de l'hydrogène, raie C du spectre solaire.

Cet indice de réfraction jouit, comme le volume moléculaire, d'un caractère additif, et est en relation directe avec la condensation de la matière ; mais il est essentiel de le considérer au zéro absolu, ou au point critique, ou bien encore dans un état correspondant.

L'*indice de réfraction spécifique* :

$$\frac{n-1}{a} \text{ ou } (n-1)v$$

en appelant n l'indice de réfraction ordinaire, a la densité, et v le volume spécifique, peut être utilisé avec succès pour comparer entre eux divers liquides, car il n'est que très faiblement influencé par la présence de substances étrangères ou des variations de température. On obtient une autre valeur de l'indice spécifique en appliquant la formule :

$$\frac{n^2-1}{n^2+2}\,\frac{1}{d} \text{ ou } \frac{n^2-N}{n^2+2}\,V$$

Les valeurs obtenues à l'aide de cette expression sont indépendantes de la température et de l'état physique de la substance (Lorentz). C'est ainsi que pour l'eau on trouve :

	$(n-1)v$	$\frac{n^2-1}{n^2+2}V$
Liquide.	0.3338	0.2061
Gazeux	0.3101	0.2068

Pour d'autres liquides, la formule de Lorentz frères donne :

	Liquide $\frac{n^2-1}{n^2+2}v$	gazeux
Ether éthylique. . .	0.3029	0 3068
Alcool éthylique. . .	0.2807	0.2825
Chloroforme. . . .	0.1791	0.1796
Iodure d'éthyle . . .	0.1558	0.1571
Sulfure de carbone . .	0 2809	0.2898
Acétate d'éthyle. . .	0.2549	0.2683

Concordance excellente, vu l'énorme différence de densités.

L'*indice de réfraction moléculaire* est le produit du poids moléculaire par l'indice de réfraction ordinaire donné par l'une ou l'autre des formules précédentes ; son expression est donc :

$$Mv(n-1) \text{ ou } V(n-1).$$

ou bien :

$$MK = \frac{M}{D}\frac{n^2-1}{n^2+2} = \left(\frac{n^2-1}{n^2+1}\right) Mv = \frac{n^2-1}{n^2+1} V.$$

L'indice de réfraction moléculaire, est essentiellement une propriété additive modifiée par des influences de constitution ; et l'on a pu calculer la part qui revient à chaque atome dans l'indice moléculaire d'une combinaison. D'où la RÈGLE : *Le pouvoir réfringent moléculaire d'une combinaison, se compose additivement des pouvoirs réfringents des différents atomes réunis dans la molécule.*

LANDOLT a trouvé pour la raie α les valeurs suivantes :

$$H = 1.04 \qquad O \begin{cases} CO = 2.34 \\ OH = 1.55 \end{cases} \qquad C = 2.48$$

$$Cl = 6.014 \quad Br = 8.86 \quad I = 13.80 \quad (NO) = 3.03$$

D'autres expérimentateurs ont trouvé les chiffres contenus dans le tableau suivant :

Corps	C	H	O′	O″	O	Cl	Br	I	=	≡	N
Lumière jaune.....	2.500	1.051	1.521	2.287	1.683	5.998	8.977	14.120	1.707	—	
Lumière rouge α et H	2.635	1.103	1.506	2.328	1.655	6.014	8.863	13.808	1.836	2.220	2.76

Si M est le poids moléculaire d'une combinaison dont la constante de réfraction est r, on peut poser, en appelant $r'r''r'''\ldots$ les constantes de même ordre des corps simples composants $m'm''m'''\ldots$ et $n'n''n'''\ldots$ le nombre des atomes des corps simples $m'm''m'''\ldots$ qui font partie de la combinaison :

$$M\varepsilon = n'm'\varepsilon' + n''m''\varepsilon'' + n'''m'''\varepsilon''' + \ldots\ldots$$

Réfraction moléculaire = Σ réfractions atomiques.

Comme dans le cas du volume moléculaire, il faut attribuer des valeurs différentes aux éléments, d'après le mode suivant lequel s'effectue l'échange de leurs liaisons ; l'oxygène, en particulier, a trois volumes différents suivant qu'il fait partie d'un carboxyle, d'un hydroxyle, ou suivant qu'il appartient à un éther.

Régulièrement, l'oxygène fixé par une double liaison a une réfraction atomique plus élevée que celui qui n'est fixé que par des liaisons simples.

De même, la sommation additive subit l'influence constitutive de l'existence d'une double liaison, qui a pour effet d'élever beaucoup l'indice de réfraction, et l'existence d'une triple liaison l'élève encore davantage ; il en résulte, qu'on a été amené à donner une valeur déterminée à l'indice de réfraction d'une liaison éthylénique, (valeur 1.781) et d'une liaison acétylénique (valeur 2.18), et il faut tenir compte, avec le plus grand soin, de ces liaisons dans le calcul théorique de l'indice de réfraction des combinaisons.

L'influence sensible et très constante de ces doubles et triples liaisons, s'est montrée plusieurs fois très utile pour décider de certaines questions de constitution, et elle est encore d'une incontestable utilité pour le chimiste organicien. On s'en est servi, notamment, pour discuter la formule du benzène, que nous verrons plus loin.

Le pouvoir réfringent moléculaire peut s'obtenir à l'aide de la constante diélectrique : on sait que deux charges électriques ont leur valeur maximum lorsqu'elles sont séparées par le vide : et leur action réciproque n'est plus qu'une fraction de ce qu'elle devrait être, lorsque la distance qui les sépare est remplie de matière. Si a est la constante dans le vide, $\frac{a}{K}$ sera la constante dans un autre milieu ; K est ce qu'on appelle la grandeur diélectrique.

Pour des longueurs d'ondes définies, on a constaté que $K = N^2$, N^2 étant l'indice de réfraction de la substance ayant K comme constante diélectrique,

Clausius a montré qu'il existe, entre cette constante diélectrique et la condensation de la matière, la relation :

$$K = \frac{1 + 2d}{1 - d}$$

où d est l'espace réellement occupé par la matière.

On en déduit les relations suivantes :

$$d = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}$$

et :

$$MO = \frac{M}{D} d = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{D}.$$

La détermination de la réfraction moléculaire d'une substance permet de fixer sa constitution chimique avec facilité. C'est par ce moyen qu'on a fixé la constitution chimique d'un grand nombre de corps. Considérons le géraniol pour lequel on trouve $n = 14745$, d'où le pouvoir réfringent moléculaire 48.71 ; il a pour formule brute $C^{10}H^{18}O$, d'où, en faisant le calcul des pouvoirs réfringents atomiques, on trouve :

$$\begin{aligned} 2.500 \times 10 &= 25.000 \\ 1.051 \times 18 &= 28.918 \\ 1.521 \times 1 &= 1.521 \\ &\overline{45.439} \end{aligned}$$

Or, pour arriver au total expérimental, il faut ajouter deux fois la valeur d'une double liaison. C'est ce que confirme l'étude chimique du géraniol qui possède la formule :

$$CH^6 - \underset{\displaystyle CH^3}{\overset{\displaystyle |}{C}} = CH - CH^2 - CH^2 - \underset{\displaystyle CH^3}{\overset{\displaystyle |}{C}} = CH - CH^2OH$$

qui en fait un diméthyl-octadiène 2. 6. ol. 8.

Pouvoir rotatoire. — Quelques substances en dissolution ou liquides par elles-mêmes, jouissent d'une propriété particulièrement intéressante et à laquelle on donne le nom d'*activité optique* : de telles substances, mises sur le passage d'un rayon de lumière polarisée, dévient à droite ou à gauche le plan de polarisation. L'angle de rota-

tion est proportionnel à l'épaisseur de la couche de substance active traversée par le rayon lumineux ; si elle est dissoute, à sa concentration ; et si le rayon de lumière polarisée passe à travers plusieurs liquides différents, l'angle de polarisation sera égal à la somme des différences des rotations produites par chaque liquide séparément.

Cette propriété est essentiellement constitutive ; elle n'appartient qu'à un petit nombre de corps qui, à part quelques composés azotés, sont exclusivement des composés carbonés.

Fig. 84. — Polarimètre Laurent. Appareil pour la mesure des pouvoirs rotatoires.

On donne le nom de corps, ou de substances *dextrogyres*, à celles qui dévient le plan de polarisation à droite, et de *lévogyres* à celles qui impriment au rayon lumineux une déviation vers la gauche.

Pour comparer les rotations produites par différentes matières, Biot a proposé de les ramener à l'unité de densité et d'épaisseur. Celle-ci sera de *un millimètre* pour les substances solides, et de *un décimètre* pour les matières en dissolution, et la rotation ainsi exprimée porte le nom de *pouvoir rotatoire spécifique*. Comme il varie avec la lumière utilisée à sa détermination, qu'il est plus petit pour les rayons rouges, et plus grand pour les rayons violets, on utilise, en pratique, une lumière monochromatique, et on donne la préférence à

la raie D, facile à obtenir avec une flamme salée. On exprime le pouvoir rotatoire spécifique par le symbole α et, pour distinguer entre les diverses polarisations produites par les différentes raies du spectre, on indique par un indice celle choisie : $[\alpha]D$.

Si l'on désigne par :

α l'angle de polarisation observée ;

l l'épaisseur, en décimètres, de la solution observée ;

d la densité de la solution ;

p le poids de matière active pour 100 grammes de solution ;

$c = pd$ le poids en grammes de matière active contenue dans 100 centimètres cubes de la solution.

Le pouvoir *rotatoire* spécifique $[\alpha]$ de la matière en question sera donné par la formule :

$$[\alpha] = \frac{100}{l.\,p.\,d.}\,.$$

Si l'on remplace la connaissance de p et de d par celle de c, on a :

$$[\alpha] = \frac{100}{l.\,c.}\,.$$

Nous donnons dans le tableau de la page suivante le pouvoir rotatoire de quelques substances.

Il est évident que pour les substances solides qui ont besoin d'être mises en dissolution, le pouvoir rotatoire variera avec le solvant utilisé ; c'est ainsi qu'on trouve :

Chlolestérine, dans l'éther à 15° :

$$C = 7.94 \qquad -31.56\,[\alpha]\,D$$

Chlorestérine, dans le chloroforme à 15° :

$$C = 2.8 - 31.61 \qquad +0{,}249C\,[\alpha]\,D$$

Cinchonine, dans le chloroforme à 15° :

$$C = 2 \qquad +46.5$$

Cinchonine, dans l'alcool à 15° :

$$C = 2.5 \qquad -113.53 - 0.426.\,C.$$

Substances	t	C	$p.\ r.\ s.\ [\alpha]$
Sucre de canne	20	4—28	$+66,67-0,00955c$
Glucose hydraté	20	p=0—100	$+52,50+0,018796p+0,0005168 3p2.$
Lévulose	20 à 40	C=0—40	$-100,30-0108C+5,56t.$
Sucre inverti	20	C=1—12	$+20,07-0,021C.$
Maltose	15—35	p=5—35	$+140,375-0.1837p-0,095t.$
Dextrine	»	»	+194,8.
Inuline	»	»	—36,5.
Mannite	»	C=45	—0,03,
Amidon (Empois)	»	»	+197.
Amylodextrine	»	»	+194,8.
Multodextrine	»	»	+174.5.
Dextrine	»	»	+200.
Gomme de bois	»	»	—84.
Acide camphorique	20	C=0,64	+46,2.
Acide malique	20	9=30—65	+5,891—0,089599.
Acide quinique	15	C=2—10	—43,9
Acide tartrique	20	C=0,5—15	+15,06—0,131C.
Nicotine	20	d=1,01101	—161,55.
Sulfate d'atropine	15	p=2	—8,8.
Ess. de térébenthine des Landes	24,5	d=0,8547	+27,7.
Essence d'aspic	12	d=0,688	$+18,45[\alpha]j.$
Essence de citron	12	d=0,851	$+87,65[\alpha]j.$

On donne le nom de *pouvoir rotatoire moléculaire* au produit du pouvoir rotatoire spécifique par le poids moléculaire ; en pratique, on adopte la centième partie de cette valeur, suivant l'expression :

$$[m] = \frac{M\alpha}{100dl} = \frac{V\alpha}{100l}$$

dans laquelle α est l'angle de rotation exprimée en degrés. P. Guye a proposé d'adopter l'expression suivante, moins sujette à subir les influences de variations de volume moléculaire :

$$S = \frac{\alpha}{e}\sqrt[3]{V}$$

qui aurait l'avantage de considérer une couche active d'épaisseur proportionnelle au diamètre moléculaire de la substance étudiée.

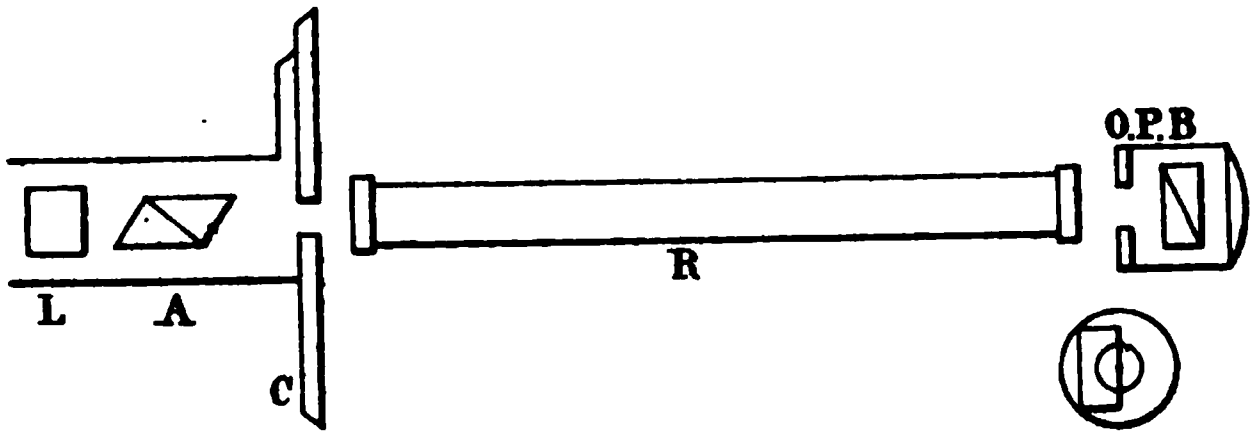


Fig. 85.

Le pouvoir rotatoire dépend de la température et varie avec celle-ci.

La détermination du pouvoir rotatoire nécessite l'emploi d'un polarimètre dont le fonctionnement repose sur les propriétés de la lumière polarisée : étude purement physique. L'appareil (fig. 85) se compose, en principe, d'un polariseur P et d'un analyseur A, disposés sur un même axe, à la suite l'un de l'autre, et mobiles ; en outre, une gout-

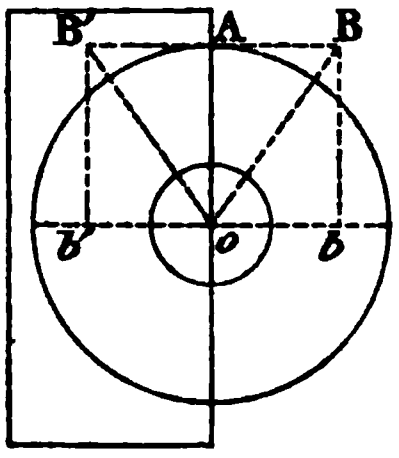


Fig. 86.

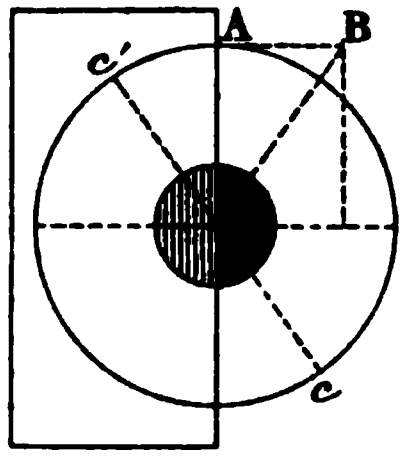


Fig. 87.

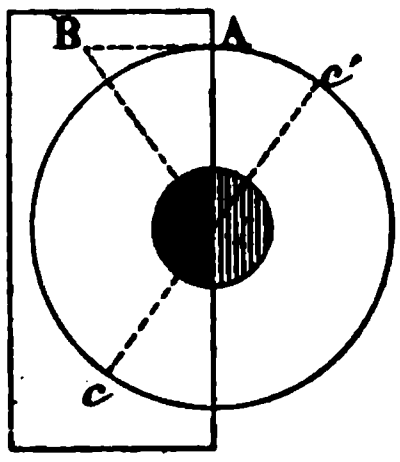


Fig. 88.

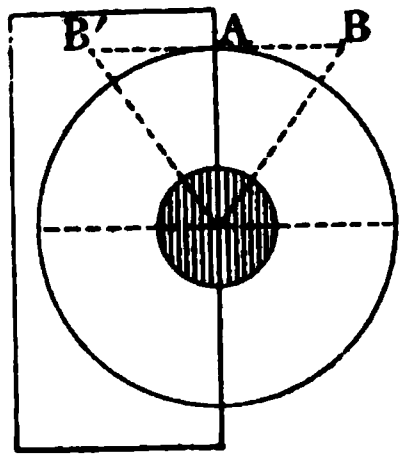


Fig. 89.

tière, disposée entre les deux systèmes optiques, permet de mettre un

tube R contenant le liquide, sur le trajet de la lumière. L'appareil se complète par un système optique L permettant de mettre au point sur une fente O à demi-couverte par une lame de quartz ; en B on dispose un verre jaune destiné à tamiser la lumière.

« Supposons que le plan de vibrations du nicol P soit indiqué par la droite OB (fig. 86) et forme avec l'axe principal OA de la lame de quartz un angle α. Pour la moitié de droite du champ visuel, une vibration lumineuse OB peut être censée résulter des composantes OA et O*b*. Dans le demi-champ de gauche, nous aurons les composantes OA et O*b'*, cette dernière étant opposée à sa correspondante O*b* à cause du retard d'une demi-longueur d'onde, provoqué par le quartz.

Les composantes OA et O*b'* du demi-champ de gauche, peuvent être synthétisées en une résultante OB'. Si, maintenant, nous rendons le plan de vibration de l'analyseur perpendiculaire à OB (en le disposant suivant *cc'*) (fig. 87) ; le demi-champ de droite se trouvera obscurci, tandis que le demi-champ de gauche laissera encore passer la lumière. Si, au contraire, nous disposons le plan de vibration de l'analyseur perpendiculairement à OB' (en lui donnant la direction *cc'*) (fig. 88) ; nous constaterons l'obscurité de la moitié gauche du champ visuel, et un restant d'éclairage pour l'autre moitié. Pour obtenir l'égalité d'éclairage (fig. 89) de tout le champ, il faut que le plan de vibration de l'analyseur soit perpendiculaire à OA.

Supposons que cette condition soit réalisée, et réglons notre appareil de telle manière qu'à ce moment l'aiguille indicatrice solidaire de l'analyseur marque O sur le cercle gradué C. Si on introduit maintenant dans le tube-récipient un liquide optiquement actif, les vibrations OB et OB' seront toutes deux déviées d'un même angle, et dans le même sens, et l'égalité d'éclairage cessera d'exister. Pour ramener les choses en l'état, il faudra faire subir à l'analyseur une rotation égale à celle de vibrations OB et OB'. Il ne reste plus, dès lors, qu'à lire l'angle marqué par l'aiguille sur le cercle gradué. »

Le pouvoir rotatoire est une propriété physique extrêmement utile, et utilisée dans l'industrie pour effectuer l'analyse rapide des sucres, des vins, des alcaloïdes et, en général, de toutes les substances actives.

Radiations lumineuses. — Les rayons lumineux envoyés par une source lumineuse, c'est à-dire par un corps incandescent, sont caractéristiques de la substance qui les émet, et sont une propriété moléculaire. Ce fait a permis de fonder sur cette propriété d'heureuses

applications : l'*analyse spectrale* et la *spectrophotométrie*, que nous avons étudié dans un précédent chapitre.

Structure moléculaire. — On a remarqué, que tous les corps jouissant du pouvoir rotatoire en dissolution, possèdent au moins un atome de carbone ou d'azote asymétrique, c'est-à-dire un atome plurivalent, et dont les diverses affinités sont saturées par des atomes ou radicaux différents entre eux. Ceci nous permet d'entrer dans la structure même de la molécule, c'est-à-dire d'établir la connexion des atomes et la façon dont ils sont reliés entre eux.

Cette étude, qui comprend l'*isomérie*, la *tautomérie* et la structure *stéréochimique* des corps, considère la molécule comme immobile ; et répond ainsi, tout au plus, à l'état de choses qui existe sans doute au zéro absolu. Aux températures autres, les atomes tendent de plus en plus vers un état de liberté, se séparent et s'écartent, s'influencent l'un l'autre suivant leurs affinités, et la molécule est dite en état de *labilité*. Cet état de labilité comprend divers degrés, et se tient à la limite vers les corps explosifs et vers les corps que des causes, en apparence futiles, suffisent à modifier complètement, non dans leur composition brute, dans leur masse, mais en provoquant chez eux une perte d'énergie cinétique.

La labilité, empruntant de l'énergie au médium qui l'environne, se caractérise chez les espèces chimiques par un accroissement d'énergie se traduisant, dans la molécule, par un certain mouvement des atomes et une plus grande puissance des affinités. Cet état de labilité explique l'influence de la chaleur sur l'entrée en réaction des espèces chimiques.

Nous avons vu ailleurs que la constitution des corps se détermine en se basant, d'une part, sur la valence des éléments considérés, et, d'autre part, sur la formation ou la transformation en composés de structure connue ; nous n'y reviendrons pas ici, mais il est essentiel de rappeler qu'il faut tenir compte de migration intramoléculaire possible des atomes.

Nous avons à voir ici une constitution plus délicate ; c'est la configuration de la molécule dans l'espace, c'est-à-dire la détermination de la position relative des atomes, et la structure générale de la molécule. C'est la science qu'on a appelée, dans ces dernières années, la *stéréochimie*.

Quand on étudie les isomères de la chimie organique, on se rend compte, immédiatement, que la formule de constitution ne peut suffire

pour expliquer toutes les relations d'isomérie ; LE BEL et VAN T'HOFF ont montré vers 1875, que la position des atomes dans l'espace doit être prise en considération et intervenir.

En fait, les chimistes ont découvert un très grand nombre d'espèces chimiques, non seulement isomères entre elles, c'est-à-dire ayant la même formule chimique, mais aussi de même constitution dans le plan, et qui, différant, ne pouvaient différer que par leur position dans l'espace.

Dès qu'on a eu reconnu la nécessité de représenter les formules de constitution par des schémas dans l'espace, on a senti qu'il était impossible de les représenter autrement que par des schémas à trois dimensions, c'est-à-dire des figures géométriques exactes.

En 1874, MM. VAN T'HOFF et LE BEL ont proposé de représenter l'atome de carbone par un schéma ayant la forme d'un tétraèdre, ou plus exactement d'une pyramide à base triangulaire, l'atome de carbone occupant un point à l'intérieur de l'édifice.

Et l'on démontre le principe fondamental suivant : *Le schéma le plus simple qui permette de représenter un atome de carbone est un tétraèdre, dont le centre est occupé par cet atome, tandis que les valences de celui-ci sont dirigées vers les quatre sommets.*

Ce principe, très important, repose entièrement sur les hypothèses suivantes : 1° le carbone est généralement quadrivalent ; 2° les quatre valences du carbone sont équivalentes ; 3° la molécule qui constitue le groupement CR^4 est dans un état d'équilibre stable et non pas dans un état chaotique ; ces trois principes sont rigoureusement vérifiés par l'expérience.

A ces deux hypothèses, on en joint une troisième qui est que deux atomes de carbone simplement liés, peuvent être représentés par un système de deux tétraèdres se pénétrant par un sommet et *susceptibles de tourner librement autour de l'axe commun.*

C'est là ce qu'on a appelé le *principe de la liaison mobile.* Cette liberté de liaison entraîne immédiatement une conséquence importante : celle de *position favorisée* ou *avantagée*, c'est-à-dire une position telle que l'équilibre, dans cette position, présente son maximum de stabilité par rapport aux positions voisines, et on conçoit que dans des conditions déterminées, un corps ait toujours tendance à se trouver dans cette position favorisée ; aussi peut-on dire qu'elle est la position de *deux ou plusieurs tétraèdres* dans laquelle se trouvent la majeure partie des molécules en un instant déterminé et dans des conditions déterminées.

Quand les atomes de carbone sont liés entre eux par des doubles ou des triples liaisons, on admet que les tétraèdres qui représentent le nouveau corps sont liés entre eux par deux ou trois sommets. Le principe de la liaison mobile n'est plus applicable ici ; et l'ensemble des deux tétraèdres soudés par deux ou trois sommets, constitue un système rigide et dans lequel les tétraèdres ne peuvent tourner, l'un par rapport à l'autre, sans l'intervention d'une force étrangère ; nous verrons au chapitre consacré à l'isomérie stéréochimique. que l'existence d'une double liaison entraîne celle d'une nouvelle isomérie : l'isomérie *éthylénique*, dite aussi *maléique* ou *fumarique*, car elle a été surtout étudiée au début sur deux acides gras éthyléniques : les acides *fumarique* et *maléique*.

Pouvoir rotatoire magnétique. — Faraday a découvert en 1845, que tous les liquides inactifs par eux-mêmes, placés axialement entre les deux pôles magnétiques perforés d'un aimant, deviennent actifs sur la lumière polarisée ; on dit qu'ils jouissent du *pouvoir rotatoire magnétique* dont les caractères distinctifs sont essentiellement différents de ceux du pouvoir rotatoire ordinaire Si l'on place un liquide actif dans le tube d'un polarimètre, appareil destiné à mesurer le pouvoir rotatoire ; qu'on s'arrange de telle sorte qu'aucune lumière ne passe à travers l'instrument, et qu'on parvienne à réaliser l'obscurité dans le champ de l'appareil, celle-ci persiste si l'on renverse la position de la lumière et celle de l'œil ; avec le pouvoir rotatoire magnétique, on constate, au contraire, que la lumière passe librement et qu'une substance qui paraissait, au début, être dextrogyre, a changé de signe et est devenue lévogyre. On peut faire une comparaison entre ces deux ordres de faits : l'activité d'une substance active par elle-même ressemble au sens de rotation d'une hélice dont le sens de rotation ne change pas par quel bout qu'on le regarde. Supposons une flèche disposée sur un cylindre et dans le sens de la circonférence (fig. 90) ; si, en regardant un bout du cylindre, et suivant la flèche, on est conduit à marcher de droite à gauche ; tournant bout pour bout le cylindre, la direction de la flèche est maintenant de gauche à droite. Un liquide jouissant du pouvoir rotatoire magnétique est levogyre ou dextrogyre, suivant le sens suivi par la lumière pour le traverser, le champ magnétique étant invariable,

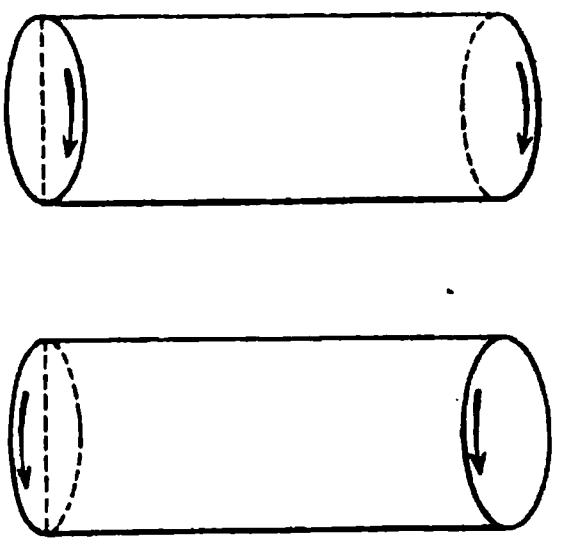


Fig. 90.

Pour obtenir des résultats comparables, il est manifeste qu'il faut opérer avec une lumière monochromatique, et placer les substances dans des tubes de même longueur. La rotation magnétique d'une substance est alors donnée par l'expression :

$$\frac{\alpha M}{d}$$

α étant l'angle de rotation observé, d la densité de la solution et M le poids moléculaire.

On désigne généralement sous le nom de *pouvoir rotatoire magnétique spécifique*, le rapport du pouvoir rotatoire magnétique du liquide considéré à celui de l'eau dans les mêmes conditions : le *pouvoir rotatoire magnétique moléculaire* est égal au précédent multiplié par le poids moléculaire et divisé par le poids moléculaire de l'eau, 18.

Le pouvoir rotatoire magnétique (qu'on écrit par abréviation *p. r. m.*) des substances organiques, est une propriété additive, et, dans une même série homologue, elle a pour expression générale : $a + nb$; a est ici une caractéristique de série, et b une constante propre au groupement $CH^2 = 1.023$, n représente le nombre d'atomes de carbone dans la molécule. De même que pour le pouvoir rotatoire ordinaire les influences constitutives jouent ici un grand rôle. Une double soudure augmente généralement beaucoup la caractéristique a.

Tension superficielle. — Parmi les propriétés générales des corps liées à la constitution, il convient de signaler ici la *tension superficielle*, qui a reçu d'intéressantes applications dans la détermination des poids moléculaires que nous verrons ailleurs, et de la grandeur vraie des molécules. On sait qu'il existe des exceptions aux lois de l'hydrostatique qu'on explique, en disant qu'elles découlent des *phénomènes capillaires*, et qui sont liées à ce fait expérimental, qu'il existe des forces attractives entre les particules moléculaires des corps solides, liquides et gazeux qui se trouvent en contact. Par exemple, dans un liquide, chaque particule est également attirée dans tous les sens, et peut par suite, se mouvoir dans tous les sens, absolument comme si elle n'était soumise à aucune force. Mais, à la surface du liquide les molécules ne peuvent se mouvoir que dans la direction du liquide ; des forces considérables s'opposent à tout mouvement qui tendrait à éloigner la molécule du liquide. En par-

tant de ceci, on a défini une *constante capillaire* A, caractéristique de deux fluides au contact comme le coefficient de proportionnalité qui existe entre : d'une part le travail W qu'il faut développer pour accroître d'une quantité Δs la surface de séparation de deux fluides et, d'autre part, cet accroissement de surface Δs lui-même.

(1). $$W + A \cdot \Delta s$$

A est ici une constante qu'on appelle la *tension superficielle* de deux liquides.

Cette tension superficielle a été étudiée avec grand soin par beaucoup d'auteurs, et en particulier par Wolf, qui a montré sa variation avec la température et son passage à zéro au point critique. On désigne sous le nom d'*énergie superficielle* d'une surface de séparation *s* le produit A*s* de la tension superficielle A, par la surface *s*. Lorsqu'il s'agit de comparer entre eux plusieurs liquides, il est commode de comparer des *surfaces équimoléculaires*, surfaces sur lesquelles se trouvent le même nombre de particules liquides. en admettant que les molécules occupent à la surface une même distance. C'est là une conception du même ordre que celle que nous avons vue au sujet des volumes moléculaires. Si v désigne ici le volume de l'unité de masse d'un liquide, M la masse moléculaire de ce même liquide ; le produit Mv sera le même pour tous les liquides, à la condition expresse qu'il n'y ait pas groupement de molécules simples en molécules plus complexes.

M. Eötvös a introduit, en 1886, une notion nouvelle et importante qui est la suivante : La racine cubique du volume moléculaire donne une ligne sur laquelle sont rangés des nombres égaux de molécules ; et le carré de cette racine cubique soit $(Mv)^{\frac{2}{3}}$ représente une surface sur laquelle sont rangés des nombres égaux de molécules.

Si l'on cherche à représenter graphiquement l'équation (1) on obtient une courbe qui se termine par une droite dont l'équivalent est :

(2) $$As = \gamma (t - \theta)$$

dans laquelle λ est une constante, t une température comptée à partir du point critique, θ la distance du point origine de la courbe sur l'axe des ordonnées au point où la portion critique de la courbe, prolongée, vient rencontrer cet axe.

D'après la relation d'Eötvös, on a :

$$s = (Mv)\frac{2}{3}.$$

C'est-à-dire, en portant cette valeur dans l'équation (2) :

$$A\ (Mv)\ \frac{2}{3} = \gamma\ (t - \theta).$$

Il résulte de recherches récentes dues surtout à MM. Ramsay et Shields, que λ est une constante pour les corps à molécules normales, et dont la valeur moyenne est 2.121.

Cette équation est analogue à celle des gaz parfaits

$$p\ (Mv) = R\ (t - T)$$

où T est un intervalle et température analogue à θ et la constante λ est absolument analogue à la constante R des gaz.

De même que l'équation des gaz parfaits peut servir à déterminer la masse moléculaire, de même l'équation des surfaces équimoléculaires peut conduire aux mêmes résultats, par une marche calquée sur la précédente.

On a même pu, par cette donnée, établir quelques considérations de valeur sur la forme même des molécules.

Nous devons rapprocher de ce qui précède, la tension superficielle d'une gouttelette de liquide suspendue à l'extrémité d'une tige fine ; la force qui retient cette goutte arrondie, est une force contractile de tension, qui naît dans toute couche liquide qui cesse d'être en contact avec un liquide identique à sa masse, et se trouve entourée soit de vide, soit d'air, soit d'un liquide différent. La valeur de cette force contractile varie avec la masse moléculaire de la substance envisagée et aussi, avec sa structure. On ne saurait donner ici de loi très générale, ni simple, mais nous devons mentionner une très intéressante application de ces principes au dosage des solutions étendues, et, en particulier, au dosage des alcools.

On a constaté expérimentalement, que si on introduit dans un compte gouttes un même volume de différentes solutions de substances de même genre, par exemple des solutions étendues de divers alcools, la tension superficielle de chacune de ces solutions étant différente, elles donnent un nombre variable de gouttes pour un même volume de liquide.

Les solutions des divers alcools se ressemblent beaucoup, en ce qui concerne leurs qualités physiques. Elles ont à peu près la même densité, le même point d'ébullition, le même mode de réfraction, quand elles contiennent la même proportion de divers alcools. Elles ont, au contraire des tensions superficielles très inégales, et donnent des nombres de gouttes très différents, qu'il est facile de déterminer à l'avance en s'adressant à des alcools bien déterminés et purs. Une fois ce travail fait, et les tables dressées, le problème devient facile.

Chacun de ces alcools est caractérisé par sa densité et son nombre de gouttes. Le nombre de gouttes correspondant à une certaine densité donne le *nom* de l'acool ; la densité mesurée soit à l'alcoomètre, soit par la méthode du flacon, donne la proportion centésimale en volumes. De sorte que, une solution alcoolique inconnue étant donnée, on la passe au compte-gouttes, on cherche dans les tables celle où le nombre de gouttes trouvé correspond à la densité, et cette table donne, par une seule lecture le nom de l'alcool et sa proportion dans le mélange.

On utilise pour ces déterminations un compte gouttes particulier, qu'on trouve dans le commerce sous le nom de compte-gouttes de Duclaux, et qui est construit spécialement pour des dosages de ce genre.

Les tables suivantes permettront de se servir de cet appareil, pour des dosages d'alcools ; il est à remarquer qu'elles ont été établies à 15° par Duclaux lui-même et ne dépassent pas une teneur de 10 o/o, car la méthode est surtout sensible pour les faibles teneurs.

Alcools méthylique, éthylique, propylique

Alcool o/o en volume	Densité	Nombre de gouttes		
		Alc. méthyl.	Alc. éthyl.	Alc. propyl.
1	998	104	107	112
2	997	108	113	122
3	996	110	118	130
4	994	113	122.5	138.5
5	993	116	126.5	146
6	992	118.5	130.5	152
7	990	120.5	134	158
8	989	123	137.5	163
9	988	125	140.5	167.5
10	987	127	144	172

Alcools butylique et amylique

Alcool o/o en volume	Densité	Nombre de gouttes	
		Alc. butyl.	Alc. amyl.
0.2	1000	107.5	120.5
0.4	999	115.5	137
0.6	999	123	159
0.8	999	129.5	161.5
1	998	135	171.5
1.2	998	140	181.5
1.4	998	145	189
1.6	998	148.5	194
1.8	997	153	208.5
2	997	157	215,5
2.5	996	168	235
3	996	177	264
3.5	995	185	274
4	994	193	291
5	993	209	»
6	992	224	»
7	990	239	»
8	989	255	»
9	988	270	»
10	987	286	»

Mélange d'alcools butylique et éthylique amené à marquer 5° à l'alcoomètre Gay-Lussac

Nombre de gouttes	Acool ord. o/o	Alcool butyr. o/o
126.5	5	0
132	4.75	0.3
139	4.5	0.6
151	4	1.3
162	3.5	1.9
174	3	2.6
184	2.5	3.2
193	2	3.9
202	1.5	4.5

Nombre de gouttes	Alcool ord. o/o	Alcool amyl. o/o
212	1	5.2
222	0.5	5.8
232	0	6.5

Mélange d'alcools éthylique et amylique amené à marquer 5, à l'alcoomètre Gay-Lussac

Nombre de gouttes	Alcool ord. o/o	Alcool amyl. o/o
129	5	0.0
137.5	5	0.13
145	5	0.25
153	4.9	0.38
159	4.9	0.51
173	4.9	0.76
185	4.8	1.01
197	4.7	1.26
207	4.6	1.52
221	4.3	1.77
232	3.9	2.03
244	3.6	2.28
255	3.2	2.53

Outre leur intérêt pratique, ces chiffres offrent un vaste champ aux méditations des chercheurs.

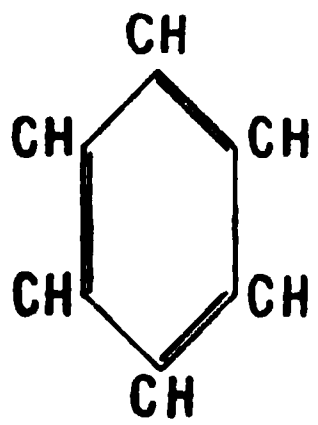
Applications. — Quand on a établi certaines relations entre les propriétés d'un corps et sa constitution, il est tout indiqué de chercher à appliquer les mêmes déductions aux corps voisins, dont on connaît les propriétés, mais dont on ne connaît pas la constitution.

Naturellement, la déduction aura d'autant plus de chance d'être la traduction de la vérité, qu'elle aura été vérifiée sur un plus grand nombre de corps, et que ces vérifications supporteront une plus grande exactitude. C'est ainsi qu'à l'aide des points d'ébullition et de fusion on peut, dans les séries homologues surtout, tirer quelques conclusions sur la constitution des corps ; mais on ne peut accorder que rarement une confiance absolue aux conclusions tirées de ces données.

Quand les rapports entre la constitution et les propriétés physiques sont nettement apparents, et susceptibles d'être exprimés par une loi

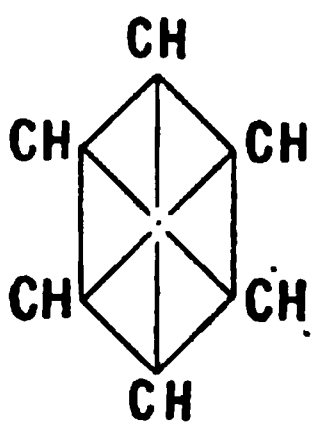
définie, comme c'est le cas en ce qui touche à la réfraction moléculaire et au pouvoir rotatoire magnétique, on peut accorder confiance aux conclusions tirées de la valeur de cette donnée caractéristique, chez un corps déterminé, et en déduire des données quasi-certaines sur sa constitution. Il faut prendre bien soin, néanmoins, de ne pas être conduit à des conclusions que les faits ne viendraient pas confirmer.

Ainsi, par exemple, de considérations théoriques déduites de la réfraction moléculaire des corps de la série aromatique, on a conclu que le benzène a trois doubles liaisons éthyléniques, et doit être représenté correctement par la formule de KÉKULÉ :



Cependant, le benzène ne se comporte nulle part et dans aucune circonstance comme le ferait un corps ayant trois liaisons éthyléniques ; et aujourd'hui il est bien établi que la conclusion déduite de sa réfraction moléculaire est inexacte.

La difficulté très réelle qui se présente ici, c'est que, dans la série grasse, nous n'avons que trois genres de liaisons entre le carbone : la liaison simple, la liaison éthylénique et la liaison acétyléniqne. Dans la série aromatique, nous nous heurtons à un mode nouveau de liaison. Un très grand nombre de formules plus ou moins heureuses ont été proposées, et la seule qui se soit montrée, jusqu'ici, entièrement satisfaisante, paraît être la suivante :



qui ne préjuge en rien du mode de liaison des atomes, et elle repré-

sente aussi, avec le plus de facilité, les différentes propriétés des composés aromatiques.

Comme nous le verrons au paragraphe suivant, la chaleur de combustion est essentiellement une propriété additive, quoique sujette à subir certaines influences de la structure ou de la constitution. Cette influence de la constitution est souvent très faible ; en sorte que, aussi longtemps qu'on ne considère que des corps à chaînes saturées, on peut considérer que les corps isomères ont approximativement la même chaleur de combustion. C'est ainsi que pour l'alcool propylique on a 498.6 calories, et pour l'alcool isopropylique 493.3 calories. Entre les corps saturés et les corps non saturés, on trouve de grandes différences, qu'on attribue à l'influence des doubles et des triples liaisons. On a ainsi tiré quelques conclusions de la chaleur de combustion du benzène, en ce qui touche à sa constitution. Celle-ci est de 787.8 calories et la chaleur de combustion des isomères est, pour la dipropargyle, de 882.9, et pour le diacétylène, de 847.4. On voit qu'il existe une très grande différence. Celle-ci tient, évidemment, à ce que le mode de liaison des atomes de carbone entre eux dans la molécule n'est pas le même.

Il serait cependant imprudent de vouloir tirer des conclusions certaines, quant à la constitution chimique, de la valeur de la chaleur de combustion, car nous ne sommes guidés ici que par des analogies, et nous ne saurions affirmer que les lois démontrées vraies, dans la série grasse, le soient aussi quand on les transporte dans la série aromatique.

Quelques propriétés nous permettent cependant de voir très clairement dans la constitution chimique des corps. C'est ainsi, par exemple, que si, après avoir découvert un nouveau corps hydrocarboné, nous constatons qu'il jouit du pouvoir rotatoire, nous savons, d'une façon absolument certaine, qu'il renferme un ou plusieurs atomes de carbone asymétrique. Nous verrons plus loin que, pour les acides organiques, la conductibilité nous conduit aussi à d'intéressantes conclusions, quant à la force d'un acide et à sa constitution. D'autre part, une étude attentive de cette propriété des acides a mis en évidence une propriété nouvelle, la dissociation de l'acide ; la *constante de dissociation*, obtenue dans ce cas, par une méthode que nous verrons ailleurs, donne d'excellents renseignements en ce qui touche à la constitution des acides organiques.

Voici quelques valeurs de cette constante de dissociation K. ;

		k.
Acide formique. . .	HCOOH	0.0214
» acétique . . .	CH^3COOH	0.00180
» propionique . .	C^2H^5COOH	0.00134
» butyrique. . .	C^3H^7COOH	0.00149
» isobutyrique . .	C^3H^7COOH	0.00144
» valerianique . .	C^9H^9COOH	0.00161
» caproïque. . .	$C^5H^{11}COOH$	0.00145

La constante change beaucoup quand on passe aux acides bibasiques :

		k.
Acide malonique . .	$CH^2(COOH)^2$	0.163
» succinique . .	$C^2H^4(COOH)^2$	0.00665
» glutanique . .	$C^3H^6(COOH)^2$	0.00475
» adipique . . .	$C^4H^8(COOH)^2$	0.0027

On voit que la valeur de la constante diminue beaucoup à mesure que le poids moléculaire croît ; cependant la différence entre deux termes consécutifs de la série diminue, elle aussi, et dans le même sens. On attribue cette grande influence qu'a l'introduction d'un nouveau chaînon CH^2 sur la valeur de la constante, à l'éloignement qu'il produit sur les deux groupes carboxyles situés l'un et l'autre à l'extrémité de la chaîne.

Propriétés chimiques. — Les influences que nous allons voir intervenir ici, sont plutôt d'ordre qualitatif et n'ont pas été, en général, exprimées de façon satisfaisante par une loi générale.

On peut, dès l'abord, poser quelques principes préliminaires, dont la connaissance est instructive et permet de se conduire dans le chaos des faits chimiques.

On démontre d'abord que *les éléments apportent dans les combinaisons complexes les propriétés chimiques qu'ils présentent dans les simples composés binaires ;* et l'on trouve, par ailleurs, que, *dans leurs combinaisons, les éléments exercent les uns sur les autres des influences qui diminuent quand leur distance dans la molécule augmente, et qui modifient le caractère de l'élément influencé d'une manière qu'on peut ramener à un point de vue général.* Enfin, il arrive quelquefois que, *par le groupement des éléments, de nouvelles propriétés chimiques prennent naissance, qui ne peuvent être prévues par les deux règles précédentes.*

Ainsi, quand dans une combinaison on remplace un élément par un autre élément, il se produit une modification dans les propriétés de la combinaison ; soit que l'introduction de l'élément nouveau amène une modification dans les liaisons des éléments entre eux, soit que l'élément nouveau communique son affinité électrique au groupement atomique dans lequel on l'introduit.

Cette influence des substitutions se révèle surtout en chimie organique.

L'introduction de l'hydrogène dans une molécule élève en général, soit son caractère acide, soit son caractère basique, suivant les liaisons que contracte le nouvel atome, et la distance à laquelle il se trouve des autres éléments.

De même, si l'on introduit du chlore dans une molécule, on élève, en général, le caractère acide ; les exemples, en ce sens, abondent ; on peut citer l'eau et l'acide hypochloreux comme exemple immédiat :

HOH HOCl

et qui montre que le chlore introduit à la place de l'hydrogène dans un corps neutre peut le transformer en un corps acide. Les exemples en ce sens abondent en chimie organique. Ainsi, quand on remplace de l'hydrogène par du chlore dans un acide organique, on augmente sa force et, en même temps, sa constante de dissociation.

C'est ainsi que l'acide trichloracétique est plus fort que l'acide dichloracétique ; celui-ci plus fort que l'acide monochloracétique ; et enfin l'acide monochloracétique plus fort que l'acide acétique.

La table suivante renferme la constante de dissociation de ces acides :

Acide acétique.	CH^3CO^1H	0.0018
» monochloracétique. .	$CH^2ClCOOH$	0.1550
» dichloracétique. . .	$CHCl^2COOH$	5.1400
» trichloracétique. . .	CCl^3COOH	120.000

Ici, il ne s'agit pas bien nettement d'une propriété additive ; il semble plutôt qu'un facteur multiplicateur intervient.

D'une façon générale, les substitutions augmentent le caractère acide ; on s'en rendra compte en consultant le tableau suivant :

Acide	acétique . . .	CH^3COOH	0.0018
»	glycollique. . .	$CH^2(OH)COOH$	0.0152
»	thioglycolique . .	$CH^2SHCOOH$	0.0225
»	bromacétique . .	$CH^2BrCOOH$	0.138
»	chloracétique . .	CH^2ClCO^2H	0.255
»	malonique . . .	$CH^2(COOH)^2$	0.163
»	sulfocyanacétique .	$CH^2(SCN)COOH$	0.265
»	cyanacétique. . .	$CH^2(CN)COOH$	0.370

Cette table nous montre qu'un atome de chlore augmente la force d'un acidé presque autant que l'introduction d'un second groupe carboxyle.

L'oxygène introduit dans une molécule en élève le caractère acide et exerce une influence frappante, soit que son introduction se fasse sans élimination d'hydrogène ou qu'il y ait, simultanément, élimination d'hydrogène. Augmentant le caractère acide, l'oxygène déprime le caractère basique ; signalons, en passant, ici, une série d'exemples frappants :

$$NH^3.\ NH^2OH.\ NO^2H.\ NO^3H.$$

De même une très grande différence se manifeste entre la fonction amine et la fonction amide :

$$\equiv C - NH^2 \text{ et } - CO - NH^2.$$

Dans les composés organiques, l'oxygène joue un autre rôle ; il produit une accélération des réactions et diminue l'inertie de la liaison du carbone. C'est ainsi que, dés qu'une oxydation partielle s'est manifestée, la substitution de l'oxygène devient de plus en plus facile, par suite d'une sorte d'augmentation graduelle de la facilité d'oxydation : ce fait est remarquable, car, en général, de semblables substitutions deviennent, au contraire, de plus en plus difficiles. Là réside l'explication de ce fait que, dans les dérivés complexes l'oxydation se fait, précisément, à l'endroit déjà le plus oxydé.

Nous verrons ailleurs quelle influence exerce la composition sur la vitesse d'éthérification et de saponification.

On constate, ce qui est bien en concordance avec les faits que nous venons de voir, que l'influence d'une substitution est d'autant moindre, que les atomes ou groupements substituants sont situés à une plus grande distance de la fonction carboxylique. Le tableau suivant donne une idée générale de ce phénomène:

Acide propionique. . .	CH^3CH^2COOH	0.00134
» β lactique. . . .	CH^2OHCH^2COOH	0.00311
» α lactique. . . .	$CH^3CHOHCOOH$	0.0138
» glycérique . . .	$CH^2(CH)CH^2(OH)COOH$	0,0228

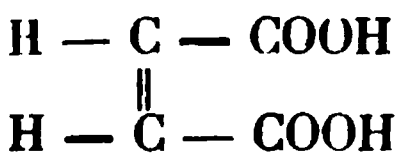
L'influence de la fonction oxhydrile, en position α, est plus importante que celle de la même fonction en position β.

Si l'on passe, maintenant, à la série aromatique, on se heurte à des difficultés très grandes et qui n'ont pas encore reçu de solution satisfaisante. C'est ainsi que la constante de dissociation électrolytique de l'acide benzonique est de 0.0060, tandis qu'on trouve, pour les trois acides monohydroxylés, qu'il est apte à donner, les valeurs suivantes :

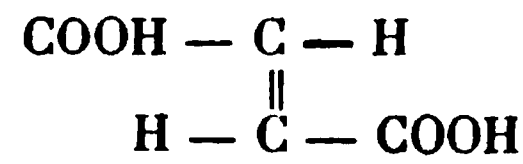
Dérivé ortho . . .	0.1020
Dérivé méta . . .	0.0087
Dérivé para . . .	0.0029

Cette grande différence montre avec quelles précautions on doit appliquer à la série aromatique les règles qui se sont montrées vraies pour la série grasse.

Les corps isomères stéréochimiques offrent souvent des différences frappantes dans leur constante de dissociation ; c'est ainsi qu'on trouve pour l'acide fumarique et pour l'acide maléique, qui sont des isomères, répondant aux formules stéréochimiques suivantes :



acide maléique



acide fumarique

les deux constantes suivantes :

Acide maléique. . . .	1.17
» fumarique . . .	0.093

Il semble que, dans l'acide fumarique, les deux groupes carboxyliques étant de part et d'autre du plan de la figure, il en résulte un éloignement des fonctions acides plus considérable que dans l'acide maléique, et, par suite, une force moindre.

Au point de vue purement chimique, la recherche de relations entre les propriétés physiques des corps et leur constitution offre un grand intérêt, car c'est un des bons moyens dont nous disposions pour déterminer la structure intime des corps. Cependant, il ne faudrait pas lui

accorder une confiance trop absolue ; l'interprétation des résultats prête souvent à de grandes difficultés.

Comme nous l'avons dit, les éléments apportent dans les combinaisons complexes, les propriétés chimiques qu'ils présentent dans les simples combinaisons binaires. La valence, la grandeur de l'affinité, les vitesses des radiations, que nous étudierons ailleurs, sont dans ce cas.

On a classé les éléments en deux groupes : les éléments positifs et les éléments négatifs. Les éléments positifs sont ceux qui sont aptes à donner des *ions positifs*, c'est-à-dire à s'unir à l'électricité positive quand un courant électrique traverse leur structure saline ; le sel se dédouble en particules qu'on appelle des ions, les unes vont au pôle positif et les autres au pôle négatif, où elles cèdent leurs électricités négative et positive ; les éléments qui vont au pôle positif sont dits négatifs et ceux qui vont au pôle négatif sont dits positifs.

Dans un composé, le rôle des éléments se manifeste aussi sur la chaleur de formation. Ce cas ne dépend pas seulement des composants : l'espèce de liaison qui joint entre eux ces composants joue aussi son rôle.

La constitution joue un rôle très important chez les corps explosifs, et mérite de nous arrêter un instant. Ces substances sont caractérisées par ce que nous avons appelé de la *labilité*, c'est-à-dire une certaine instabilité relative et, d'autre part, par une formation endothermique qui leur permet de se décomposer avec dégagement considérable de chaleur ; enfin, il faut que cette décomposition se fasse très rapidement, et s'accompagne d'une production abondante de gaz et d'un grand dégagement de chaleur.

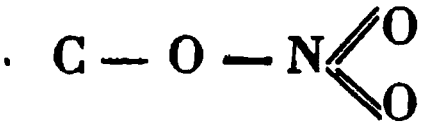
D'après cette définition, très large, on peut considérer comme étant corps explosifs toutes substances aptes à se décomposer avec dégagement de chaleur : l'ozone qui, à l'état liquide, se décompose avec explosion pour donner de l'oxygène ; le chlorure d'azote, l'oxyde chloreux, l'acétylène, le sulfure de carbone, sont des explosifs plus ou moins violents et plus ou moins brusques. Cette propriété se retrouve chez les diazoïques, et paraît appartenir à la double liaison de l'atome d'azote, comme dans les dérivés acétyléniques, elle tient très vraisemblablement à la double liaison acétylénique.

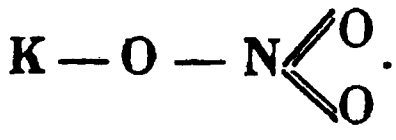
L'étude des composés analogues a permis d'établir en quelque sorte un tableau des liaisons explosives, le voici :

O — O	N — N	C ≡	
H — Sb	H — As	O — N	O — Cl
N — Cl	N — S	N — Se	
C — S	C — N	C — Ag	

On dit que les positions des atomes reliées de la sorte sont des *positions forcées.*

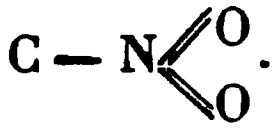
On peut citer comme ayant des atomes en position forcée, les nitrates et les dérivés nitrés :





C'est le cas de la poudre noire, de la dynamite, de la nitroglycérine, du fulmicoton et de toutes les poudres sans fumée en général et, dans ces conditions, il est manifeste que ces combinaisons sont le plus efficaces lorsque, à l'oxygène, s'offre une quantité exactement suffisante de carbone et d'hydrogène.

On rencontre également les groupes nitrés vrais :



Ici, l'oxygène et le carbone sont en position forcée tous les deux. C'est le cas de l'acide picrique qui entre dans la fabrication des lyddites, de la mélinite ; enfin, les fulminates possèdent aussi plusieurs positions forcées.

Phosphorescence et fluorescence. — La phosphorescence tient à la constitution chimique ; elle est caractérisée par ce fait, qu'un certain nombre de substances peuvent devenir lumineuses sous l'influence de la lumière, de l'électricité ou de la chaleur. C'est le cas des sulfures de baryum, de strontium, de calcium. Cette propriété est aussi partagée par certains gaz, et elle a été observée sur des liquides.

La cause de cette phosphorescence paraît résider en une absorption d'une certaine quantité de force vive, que le corps perd ensuite sous forme de phosphorescence, très rapidement pour certaines substances, et avec une grande lenteur pour d'autres.

Quant à la *fluorescence,* elle s'observe dans un grand nombre de substances, transparentes, solides ou liquides : c'est une sorte de lumière laiteuse, qui semble se dégager du corps sur lequel tombe un

rayon lumineux. Elle se rapproche beaucoup de la phosphorescence, mais ne dure pas, après la cause qui la produit, comme cette dernière.

Ces propriétés des corps ont été utilisées pour l'étude des spectres ultra-violets et infra-rouges, par MM. SOREL et BECQUEREL.

Propriétés colligatives. — A côté des propriétés additives et des propriétés de constitution, nous trouvons un troisième groupe de propriétés particulières intéressantes, et auxquelles OSWALD a donné le nom de *colligatives*.

Les propriétés colligatives, sont des propriétés qui ne dépendent que du nombre de molécules considérées, et non de leur nature individuelle et de leur composition.

C'est ainsi, par exemple, que la loi d'AVOGADRO-AMPÈRE, qui est fonction du nombre de molécules, et non de leur espèce, est une propriété *colligative*.

Nous savons que les variations de pression P, de volume V et de température T d'une masse gazeuse, sont reliées par l'équation :

$$PV = RT$$

que nous avons vue ailleurs ; nous avons vu aussi que la relation entre le volume et la composition prend la forme simple :

$$APV = {}_2T$$

et nous avons vu quelle valeur il convient d'attribuer à A, inverse de l'équivalent mécanique de la chaleur, comme aussi les restrictions de généralité qu'il convient de sous-entendre. Toutefois, cette équation caractéristique peut amener à la connaissance de certaines relations colligatives, qui forment un des plus solides points d'appui de la théorie des gaz.

C'est ainsi que grâce à la connaissance des propriétés colligatives, on a été amené à modifier successivement l'équation fondamentale primitive :

$$PV = RT$$

en :

$$P(V - b) = RT$$

puis, ultérieurement, en :

$$P + \frac{a}{V^2}(V - b) = RT$$

qui, tout inexacte qu'elle est, théoriquement, donne néanmoins des indications très importantes que l'expérience complète et transforme ensuite en règles empiriques.

Nous retrouverons ailleurs les propriétés colligatives, et, en particulier, dans l'étude des solutions diluées.

III. — Variation des propriétés physiques dans les séries homologues

En chimie organique, on groupe les différentes substances en séries homologues, dont les individus, ayant la même fonction chimique, ne diffèrent entre eux que par un nombre plus ou moins grand d'atomes de la même espèce, et qui jouissent des mêmes propriétés, ou tout au moins de propriétés, extrêmement voisines.

Ces séries de corps homologues différents entre eux, généralement par un groupe CH_2, en plus, forment toute l'histoire systématique de la chimie organique, dont elles permettent une étude systématique d'ensemble, par l'établissement de méthodes générales de préparation et de types généraux de modes de réaction vis-à-vis des réactifs.

On remarque, d'autre part, une certaine graduation dans ces séries homologues, quant aux propriétés des individus qui les constituent, dont les affinités, pour tel ou tel réactif, croissent ou décroissent à mesure qu'on s'élève dans la série, ou bien font des sauts brusques, si l'on passe d'une série saturée à la série non saturée homologue.

Ces variations des propriétés physiques, et même souvent chimiques, peuvent être régies par des règles générales extrêmement importantes à connaître, car elles permettent de se rendre compte approximativement et dans une première analyse, à quel corps ou système de corps on a affaire.

C'est ainsi qu'en ce qui touche aux alcools saturés de la série grasse, on peut voir facilement, en consultant le tableau ci-dessus, que leur poids moléculaire croît avec leur poids spécifique. Il faut faire ici une première importante remarque ; c'est que, généralement, le premier terme d'une série jouit de propriétés particulières spéciales qui les différencient des termes voisins : c'est le cas de l'alcool méthylique, de l'aldéhyde formique, etc. Dans le tableau ci-dessous on voit, en effet, que l'alcool méthylique possède un poids spécifique supérieur à celui de l'alcool éthylique ;

		Poids spécifique	Différence
Méthanol.	CH^3OH	0.812	— 6
Ethanol	C^2H^5OH	0.806	
Propanol.	C^3H^7OH	0.817	+ 11
Butanol	C^4H^9OH	0.823	+ 6
Pentanol	$C^5H^{11}OH$	0.829	+ 6
Hexanol	$C^6H^{13}OH$	0.833	+ 4
Heptanol.	$C^7H^{15}OH$	0.836	+ 3
Octanol	$C^8H^{17}OH$	0.839	+ 3
Nonanol	$C^9H^{19}OH$	0.842	+ 3

Si dans la même série, on considère les volumes moléculaires, on constate l'existence d'une relation très étroite :

		M	Volumes moléculaires	Différence
Méthanol.	C^3HOH	32	39.4	17.7
Ethanol	C^2H^5OH	46	57.1	16.3
Propanol.	C^3H^7OH	60	73.4	16.5
Butanol	C^4H^9OH	74	89.9	16.2
Pentanol.	$C^5H^{11}OH$	88	106.1	16.4
Hexanol	$C^6H^{13}OH$	102	122.5	16.2
Heptanol.	$C^7H^{15}OH$	116	138.7	
Octanol	$C^8H^{17}OH$	130	154 9	16.2
Nonanol	$C^9H^{19}OH$	144	171.1	16.2

Il est facile de se rendre compte, à la seule inspection du tableau, que pour chaque CH^2 en plus, le volume moléculaire croît de 16.2. On peut donc considérer ce chiffre comme représentant, dans ces conditions, le volume moléculaire propre de ce radical CH^2 ; rien ne dit que ce volume soit invariable, et nous verrons même qu'il est variable dans d'autres conditions.

On doit à Hermann Kopp. la loi suivante, relative à ces volumes moléculaires : *Le volume moléculaire d'une combinaison est exprimé par la somme de volumes des atomes qui la composent ; dans les combinaisons possédant une composition atomique semblable, un même élément possède toujours le même volume atomique.* Kopp a trouvé en outre, que si on détermine le volume moléculaire à la température du point d'ébullition, non seulement on observe une régularité systématique dans une même série, mais que la détermination faite pour une série, est vraie aussi pour une série voisine. C'est ainsi qu'il a trouvé que, dans toute série homologue, une différence de CH^2 correspond toujours à une différence dans le volume moléculaire, qu'il exprime par le nombre 22. Evidemment le chiffre obtenu n'est pas constant et

absolument fixe, mais oscille autour d'une position d'équilibre qui semble être 22 ; il y a, en outre, certaines corrections de température à faire intervenir : Kopp a trouvé, de plus, que la densité des corps isomères est représentée par un même nombre, quand on la détermine au point d'ébullition et que, par conséquent, leur volume moléculaire est aussi représenté par un même nombre. Il a trouvé, par exemple, les nombres suivants, pour les corps de formule $C^6H^{12}O^2$:

Valériate de méthyle . . .	149.2
Butyrate d'éthyle	149.3
Acétate de butyle	149.3
Formiate d'amyle	149.8

Quand on détermine ces volumes moléculaires à une température quelconque, cette constance du volume moléculaire n'existe pas, surtout si on a affaire à des corps dont les points d'ébullition sont éloignés.

Nous trouvons un autre exemple type de cette remarquable propriété des séries homologues, dans la chaleur de combustion de certains acides gras ; celle-ci étant calculée sur le poids moléculaire gramme.

Dans la table ci-dessous, on voit que la différence se maintient aux environs de 15.45.

Acides		Chaleur de combustion	Différence
Acide formique. . . .	CH^2O^2	59.0	
Acide acétique	$C^2H^4O^2$	213.3	154.3
Acide propionique. . .	$C^3H^6O^2$	367.9	154.6
Acide butyrique . . .	$C^4H^8O^2$	522.7	154.8
Acide valérique. . . .	$C^5H^{10}O^2$	676.7	154.0
Acide caproïque . . .	$C^6H^{12}O^2$	831.2	154.5

On retrouve cette même différence dans presque toutes les séries homologues, ainsi, chez la fonction alcool, on a :

Méthanol.	CH^3OH	168.5	
Ethanol	C^2H^5OH	324.6	156.1
Propanol.	C^3H^7OH	481.1	156.5
Butanol	C^4H^9OH	637.6	156.5
Pentanol.	$C^5H^{11}OH$	793.4	155.8

En considérant le produit MD du poids moléculaire d'un corps, par la densité réelle D, produit que Kassonnick a reconnu être une grandeur caractéristique, pour chaque corps, on trouve d'intéressantes rela-

tions dans les séries homologues ; elles figurent dans les tableaux ci-dessous : on entend par densité réelle d'un corps, la quantité de matière qui remplirait complètement l'unité de volume :

$$D = \frac{d}{v}.$$

MM. Lorentz ont montré que cette densité réelle est donnée par une expression de la formule :

$$D = d\,\frac{N^2 + 2}{N^2 + 1}$$

où d est la densité, N l'indice de réfraction de la substance considérée.

Pour les hydrocarbures, on a :

Substances		MD	Différence
Pentane	C^5H^{12}	205.48	42.37
Hexane	C^6H^{14}	247.85	41.49
Heptane	C^7H^{16}	289.34	42.81
Octane	C^8H^{18}	332.15	42.13 + 2
Decane	$C^{10}H^{20}$	416.42	
Amylène	C^5H^{10}	198.66	
			41.19
Hexylène	C^6H^{12}	238.85	
Heptylène	C^7H^{14}	283.27	44.42
Octylène	C^8H^{16}	334.03	40.76
Décylène	$C^{10}H^{20}$	411.34	43.68 + 2
Benzène	C^6H^6	232.55	
			40.28
Toluène	C^7H^8	272.82	
			41.91
Ethylbenzène	C^8H^{10}	314.73	
Isopropylbenzène	C^9H^{12}	356.87	41.94
Cymène	$C^{10}H^{14}$	397 68	41.01
Dyamylcymène	$C^{16}H^{26}$	651.73	42.34 + 2
Hexaméthylène	C^6H^{12}	253.13	
			42.17
Méthylhéxaméthylène	C^7H^{14}	295.30	
			41.55
Diméthylhexaméthylène	C^8H^{16}	338.25	
Valérylène	C^5H^8	190.11	
			42.09
Dillyle	C^6H^{10}	232.19	
			40.24 + 2
Octine	C^8H^{14}	322.67	
Cyclopentadine	C^5H^6	199.71	
			41.48 + 5

Dipentine	$C^{10}H^{16}$	407.11	
Naphtaline	$C^{10}H^{8}$	369.82	42.42 + 2
Dimethylnaphtaline . . .	$C^{12}H^{12}$	454.66	

Pour les alcools et les phénols, on a :

Substances	Formule	MD	Difference
Alcol méthylique	$CH^{3}OH$	125.03	
			39.2
Alcool éthylique.	$C^{2}USOH$	164.30	
			41.11
Alcool isoprophylique . . .	$C^{3}H^{7}OH$	205.41	
			42.91
Alcool isobutylique. . . .	$C^{4}H^{9}OH$	248.32	
			41.23
Alcool isoamylique. . . .	$C^{5}H^{11}OH$	289.55	
			42.49 + 3
Méthylhesylcarbinol . . .	$C^{8}H^{17}OH$	417.02	
Alcool allylique.	$C^{3}H^{6}O$	198.44	
			41.33 + 3
Allyldiméthylcarbinol . . .	$C^{6}H^{12}O$	322.45	
			42.26 + 2
Allyméthylpropylcarbinol. .	$C^{8}H^{16}O$	406.97	
			44.34 + 2
Allylprophylcarbinol . . .	$C^{10}H^{20}O$	495.65	
Phénol	$C^{6}H^{6}O$	315.61	
			41.92
Crésol.	$C^{7}H^{8}O$	357.53	
			40.42 + 3
Thymol	$C^{10}H^{14}O$	478.89	
			44.77 + 5
Amythymol	$C^{15}H^{24}O$	684.72	
Naphtol	$C^{10}H^{8}O$	448.66	
			43.65
Méthylnaphtol	$C^{11}H^{10}O$	492.31	
			40.65 + 2
Propylnaphtol	$C^{13}H^{14}O$	573.58	
			48.28 + 2
Amylnaphtol.	$C^{15}H^{18}O$	659.14	
Pour les aldéhydes et les cétones, on a :			
Aldéhyde acétique	$C^{2}H^{4}O$	167.47	
			42.56
Aldéhyde propionique . . .	$C^{3}H^{6}O$	210.03	
			40.81
Aldéhyde iosobutyrique . .	$C^{4}H^{8}O$	250.84	
Aldéhyde valérianique. . .	$C^{5}H^{10}O$	290.81	39.97
Aldéhyde œnanthylique . .	$C^{7}H^{14}O$	368.18	38.68 + 2
Acétone	$C^{3}H^{6}O$	209.27	
			41.53
Méthylethylcétone	$C^{4}H^{8}O$	250.80	
			40.51 + 4
Méthylhexylcétone	$C^{8}H^{16}O$	412.85	

Acroleine.	C^3H^4O	194.37	
Oxyde de mésityle	$C^6H^{10}O$	320.28	41.97 + 3
Citronellal	$C^{10}H^{18}O$	491.04	42.69 + 4
Aldéhyde benzoïque . . .	C^7H^8O	349.74	
Aldéhyde cuminique . . .	$C^{10}H^{12}O$	468.24	39.50 + 3
Pseudocamphorone. . . .	C^9H^{14}	456.87	
Puligone	$C^{10}H^{16}O$	497.64	40.77

Pour les acides et leurs éthers, on trouve de même :

Acide acétique	$C^2H^4O^2$	276.84	
Acide propionique	$C^3H^6O^2$	312.88	36.4
Acide isobutyrique. . . .	$C^4H^8O^2$	349.91	37.03
Acide isovalérianique . . .	$C^5H^{10}O^2$	387.49	37,58
Acide caproïque.	$C^6H^{12}O^2$	428.96	41.57
Acide œnanthylique . . .	$C^7H^{14}O^2$	469.11	40.15
Acétate d'éthyle.	$C^4H^8O^2$	348,26	
Acétate de propyle	$C^5H^{10}O^2$	389.07	37.81
Propionate de méthyle, . .	$C^4H^8O^2$	353.24	
Propionate d'éthyle. . . .	$C^5H^{10}O^2$	388.26	35.02
Propionate de propyle, . .	$C^6H^{12}O^2$	428 59	40.33
Propionate d'isobutyle. . .	$C^7H^{11}O^2$	468.79	40,20
Propionate d'amyle . . .	$C^8H^{16}O^2$	509.60	40.81

D'après les tableaux ci-dessus, il est facile de voir qu'une variation de CH^2 entraîne une variation moyenne de 40 pour le produit MD.

Kanounikof a cherché à établir des relations empiriques exactes entre les formules chimiques et le produit MD; il a vérifié, d'abord, que ce produit ne pouvait pas être considéré comme une propriété additive. Représentons, en effet le produit MD afférent à un corps, par le symbole chimique de ce corps. On trouve, par exemple :

$$H = 0.967$$
$$O = 126.44$$
$$C = 67.$$

Ce qui permettrait de calculer les produits MD pour tous les corps ;

mais en calculant, on trouve que la correspondance n'existe pas entre le produit calculé et le produit donné par l'expérience. On a, en effet, pour le méthane :

$$C + 4\,H = 70.86$$
$$CH^4 \text{ trouvé } 43.56$$

Kanounikof est arrivé à établir, cependant, un certain nombre de formules permettant de déterminer le produit MD. Pour les carbures saturés, on a :

$$MD = nCH^4 - (2U - 2)\,H - 3.87.$$

Pour les carbures éthyléniques, à une liaison, on a :

$$MD = 39.7.n + 24\,H - 3.87 - 5.80$$

quand le carbure renferme m double liaison, on a :

$$MD = 39.7.n + 2\,(n - ni + 1)\,H - 3.87 - 5.80 + m.$$

On arrive ainsi à établir une formule générale de la forme :

$$MD = 39.7\,n + (2n \pm m)\,H - 3.87 \pm x$$

permettant de calculer le produit MD pour un carbure quelconque, et où n, représente le nombre d'atomes de carbone ; $2n + m$ le nombre d'atomes d'H ; et où x représente un incrément dépendant de la présence, dans la molécule, de doubles liaisons (valeur 58) de triples liaisons (valeur 3.87) ou de groupements fermés (valeur + 8.7).

Enfin, quand il s'agit d'une double liaison de deux atomes de carbone, auxquels de l'hydrogène n'est pas fixé, on trouve 25.14.

Ces formules sont d'une utilité manifeste, car elles permettent de déterminer la formule de constitution des corps.

Le **point d'ébullition** nous offre aussi, dans ces séries homologues, une variation régulière ; et, à d'égales différences dans la composition, correspondent d'égales différences dans la température d'ébullition.

Le tableau ci-dessous montre cette variation dans le cas des hydrocarbures saturés :

		t.	$t + T$	Différence
Méthane . . .	CH^4	— 160	113	
				68
Ethane . . .	C^2H^6	— 93	180	
				57

[illegible]	[illegible]	— [illegible]	[illegible]	
				35
[illegible]	[illegible]	— [illegible]	[illegible]	
				33
[illegible]	[illegible]	— [illegible]	[illegible]	
				32
[illegible]	[illegible]	— [illegible]	[illegible]	
				25.0
[illegible]	[illegible]	— [illegible]	[illegible]	
				24.0
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	
				23.5
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	
				21.5
	[illegible]	[illegible]	[illegible]	
	[illegible]	[illegible]	[illegible]	
				19.5
	[illegible]	234.0	307.0	
				18.5
	[illegible]	252.5	325.5	
				18.0
	[illegible]	270.5	343.5	
				17.0
	[illegible]	287.5	360.5	

On voit qu'entre CH^4 *et* C^2H^6, il y a une différence de 68°; puis, *entre le propane et le butane*, une différence de 36°; si on poursuit l'examen du tableau, on voit que la différence entre deux points d'ébullition voisins, va constamment en diminuant, mais en se rapprochant de plus en plus de 20°, différence qu'elle atteint pour les hydrocarbures en C^{12} —; il y a donc là une loi régulière, quoique les différences ne soient pas constantes, et diminuent à mesure qu'on monte dans la série. Une même variation s'observe chez les iodures, bromures et chlorures des radicaux alcooliques, et chez les alcools eux-mêmes, ainsi que le montre le tableau suivant :

I. Iodures alcooliques

		T.	Différence
Iodure de méthyle. . .	CH^3I.	40°0	
			32°0
» d'éthyle . .	C^2H^5I.	72 0	
			30 0
» de propyle .	C^3H^7I.	102 0	
			27 6
» de butane. .	C^4H^9I.	129 6	
			25 8

»	de pentane .	$C^5H^{11}I$.	155 4	
				24 1
»	d'octane . .	$C^8H^{17}I$.	221 0	
»	d'hexane . .	$C^6H^{13}I$.	179 5	
				3 + 20 08

II. Bromures alcooliques

		T.	Différence
Bromure d'éthyle . . .	C^2H^5Br.	39°	
			32°
» de propyle . .	C^3H^7Br.	71	
			29 4
» de butane. . .	C^4H^9Br.	100 4	
			28 3
» de pentane . .	$C^5H^{11}Br$.	128 7	
			3 × 23 4
» d'octane . . .	$C^8H^{17}Br$.	192	

III. Chlorures alcooliques

		T.	Différence
Chlorure d'éthyle . . .	C^2H^5Cl.	12°3	
			33°9
» de propyle. . .	C^3H^7Cl.	146 4	
			31 2
» de butyle . . .	C^4H^9Cl.	270 6	
			28 0
» de pentane . .	$C^5H^{11}Cl$.	105 6	
			3 + 24 8
» d'octane . . .	$C^8H^{17}Cl$.	180	

IV. Alcools normaux

		T.	Différence
Méthanol. . . .	CH^3OH	65°	
			13°4
Ethanol	C^2H^5OH	78 4	
			18 6
Propanol. . . .	C^3H^7OH	97 0	
			19 0
Butanol	C^4H^9OH	116 0	
			21 0
Pentanol. . . .	$C^5H^{11}OH$	137 0	
			19 6
Hexanol	$C^6H^{13}OH$	156 0	
			2 × 17 7
Heptanol. . . .	$C^7H^{15}OH$	192 0	

Les carbures non saturés éthyléniques suivent une loi analogue. Si on compare un carbure non saturé au carbure saturé correspondant, le carbure non saturé bout, quelques degrés plus haut que le carbure saturé ; ainsi le triméthylethylène se rattache au trimethylbutane, lequel bout à 22°, alors que le triméthylethylène bout à 38°.

On trouve la même régularité dans les éthers sels comme le montre bien le tableau suivant :

	T.	Différence
Octanode de méthyle . .	192°9	
		20°8
Heptanoate » . .	172 1	
		22 5
Hemanoate » . .	149 6	
		22 3
Pentanoate » . .	127 3	
		25 0
Butyrate » . .	102 3	
		22 8
Propionate » . .	79 5	
		22 2
Acétate » . .	57 3	
		24 8
Formiate » . .	31 5	
Acétate d'éthyle. . . .	74 0	
		28
» de propyle . . .	103 0	
		23 1
» de butyle . . .	125 1	
		23 3
» d'amyle. . . .	148 4	

Et chez les acides gras normaux eux-mêmes :

		T.	Différence
Acide acétique . . .	CH^3COH	118°	
			22°6
» propionique. .	$C^3H^6O^2$	140 6	
			22.6
» butyrique . .	$C^4H^8O^2$	163 2	
			21 3
» amylique . .	$C^5H^{10}O^2$	184 5	
			20 0
» hexanoïque . .	$C^6H^{12}O^2$	204 5	
			15 5
» heptanoïque. .	$C^7H^{14}O^2$	220 0	
			13 0
» octaneoïque . .	$C^8H^{16}O^2$	223 0	
			11 0
» Nonaneoïque. .	$C^9H^{18}O^2$	254 0	

Quand on remplace dans une combinaison certains éléments par d'autres, il y a généralement modification de la température d'ébullition ; c'est ainsi que les dérivés hallogènes des carbures, donnent lieu aussi à d'intéressantes remarques. Ainsi, on constate que le dérivé chloré bout plus bas que le dérivé bromé ; et celui-ci, plus bas que le dérivé iodé ; et la différence entre le chlore, le brome et l'iode, est à peu près constante, comme on peut s'en rendre compte dans les tableaux qui précèdent et dans le suivant, où les faits ont été résumés :

		T.	Différence
Chlorure de methyl . . .	CH^3Cl.	22°	
			26°5
Bromure de methyl . . .	CH^3Br.	4 5	
			39 5
Iodure de methyl	CH^3I.	44	
Chlorure d'ethyl	CH^3CH^2Cl.	12	
			28 o
Bromure d'ethyl	CH^3CH^2Br.	40	
			32 o
Iodure d'ethyl	CH^3CH^2I.	72	

Dans la série aromatique, nous trouvons des faits du même ordre :

Le benzène C^6H^6 bout à 80°4.
Le fluorure de benzène C^6H^5F bout à 85°o.
Le monochlorobenzène C^6H^5Cl bout à 132°.
Le monobromobenzène C^6H^5Br bout à 155°.
Le monoiodobenzène C^6H^5I. bout à 190°.

On constate, en outre, que le point d'ébullition, dépend fortement de l'atome d'hydrogène substitué.

Si on prend deux dérivés hallogènes du même carbure, celui qui bout le plus haut est celui où la substitution porte sur un atome de carbone primaire, ou sur un atome de carbone secondaire, quand il n'y a pas de primaire.

Les dérivés suivants du pentane mettent en évidence cette loi :

	Point d'ébullition
$\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\!\!>$ C.C².C².Cl.	75°
$\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\!\!>$ CH — CHCl — CH^3	65°
$\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\!\!>$ CCl — CH^2 — CH^3	58°

Toutes ces questions ont une grande importance en chimie organique ; car, quand on fait une synthèse, elles permettent de prévoir, à peu de chose près, une propriété caractéristique, en particulier le point d'ébullition, et cela permet de se rendre compte de la marche d'une réaction.

On retrouve une même loi de variation régulière du point d'ébullition, chez les alcools ; et cette propriété est ici encore très précieuse, car elle sert de jalon dans les recherches synthétiques.

Considérons le groupe des alcools amyliques ; il en existe huit, dont les points d'ébullition varient de la même manière que ceux des hydrocarbures d'où ils dérivent :

Le pentanol-1, bout à 137°.
Le methyl-2-butanol-1, bout à 128°.
Le methyl-3-butanol-1, bout à 131°.
Le methyl-2-propanol-1, bout à 113°.

Or le pentane bout à 37° et l'isopentane à 31°, soit avec une différence de 6° entre ces deux points d'ébullition ; l'on retrouve cette différence chez les alcools correspondants. De même l'hydrocarbure correspondant au dimethyl 2, propanol 1, bout à 90°, soit 28° plus bas que l'hydrocarbure normal ; il y a une différence de même ordre, entre les points d'ébullition des deux alcools, et l'on voit que chez les alcools primaires, le point d'ébullition varie dans le même sens que celui des hydrocarbures correspondants :

Les alcools secondaires de la même série sont :

Le pentanol 2,	point d'ébullition	118°
Le pentanol 3,	»	116°

On voit qu'il n'y a entre eux qu'une très faible différence, mais que celle-ci est grande, si on la compare à celle de l'alcool primaire correspondant ; et on en peut conclure que, quand un hydrocarbure normal donne naissance à un alcool primaire et à un alcool secondaire, l'alcool primaire bout à environ 20° plus haut que l'alcool secondaire correspondant.

Le methyl-2-butanol 3, qui bout à 112°5, est encore un alcool secondaire, qui bout à 15° plus bas que l'alcool secondaire correspondant, et 26° plus bas que l'alcool primaire correspondant.

De ce qui précède on peut déduire une règle générale de série, savoir : les alcools primaires normaux bouillent, environ 20° plus haut que les alcools secondaires normaux, et, pour les alcools non

normaux, la différence entre les points d'ébullition et celui de l'alcool secondaire est d'environ 15°; enfin, entre les alcools primaires et les alcools tertiaires et les alcools secondaires, il existe une différence d'environ 10°, et une différence d'environ 30° entre les alcools tertiaires et les alcools primaires.

On a donné des formules empiriques permettant de déterminer les points d'ébullition des différents termes d'une série homologue.

L'une des plus généralement adoptée est la suivante :

$$T = aM^b$$

où M représente le poids moléculaire, en grammes, T la température absolue, a et b des constantes qui varient avec la série; dans la série des hydrocarbures saturés $a = 37.38$ et $b = 0.5$. Cette formule peut permettre de déterminer les points d'ébullition sous une pression quelconque, car la constante a suit les mêmes variations que la pression, b demeurant constant. Ceci permet de voir que le rapport entre les points d'ébullition des différents individus formant une série, demeure constant, à quelque pression que se fasse la détermination du point d'ébullition. En effet, dans deux pressions différentes les points d'ébullition absolue (T et T') et (T' et T'_1), déterminés par la formule, sont entre eux dans les rapports suivants :

Corps	même pression	même pression
A	$T = a\,Mb$	$T' = a'Mb$
B	$T_1 = a\,M_1b$	$T'_1 = a'M_1b$

d'où :

$$\frac{T}{T'} = \frac{a}{a'}$$

et :

$$\frac{T'}{T'_1} = \frac{a}{a'}$$

d'où :

$$\frac{T'}{T'_1} = \frac{T}{T_1}$$

Il faut remarquer, toutefois qu'on ne peut déterminer, par cette formule, le point d'ébullition du premier terme des séries; leur anomalie apparaît très nettement dans les séries possédant plusieurs fonctions caractéristiques; c'est le cas, notamment, dans les tableaux suivants :

Nitrite de l'acide malonique $(CN)^2\ CH^2$	$218^0 - 21^0$
» » methylmalonique $(CN)^2\ CHCH^3$	$197^0 + 7^0$
» » éthylmalonique $(CN)^2\ CHC^2H^5$	$206^0 +$
» » propylmalonique $(CN)^2CHC^3H^7$	$216^0 + 10^0$

Glycol $Cu^2(OH) — CH^2OH$	197^0
Methyglycol. $CH^2OH.\ CHOH.\ CH^3$	$188^0 - 9^0$
Ethylglycol. $CH^2OH.\ CHOH.\ C^2H^5$	$192^0 + 4^0$

On trouve une analogie de même ordre dans les points de fusion, et en particulier. dans les termes élevés des acides de la série grasse; mais, ici, il faut faire une distinction, et ne grouper ensemble que les corps renfermant tous un nombre pair d'atomes de carbone, ou un nombre impair.

Dans la table suivante, on voit qu'ils se différencient nettement :

Série paire

Acide succinique $C^4H^6O^4$	181°
» adipique $C^6H^{10}O^4$	149
» subérique $C^8H^{14}O^4$	141
» sibacique $C^{10}H^{18}O^4$	133
» decanedicarboxylique $C^{12}H^{22}O^4$	127
» dodecanedecarboxylique $C^{14}H^{26}O^4$	123

Série impaire

Acide glutarique $C^3H^8O^4$	98°
» punelique $C^7H^2O^4$	103
» alezaïque $C^9H^{16}O^4$	107
» brassylique $C^{13}H^{24}O^4$	112

Cette distinction singulière entre les individus pairs et impairs se reproduit au sujet d'autres propriétés et, en particulier, en ce qui touche à la solubilité dans l'eau, ainsi qu'on peut le voir dans la table suivante :

Série paire

	Coéffic. de solub. 0/0 d'eau.
Acide oxalique $C^2U^2O^4$	8.8
» succinique $C^4H^6O^4$	6.9
» adipique $C^6H^{10}O^4$	1.5
» subérique $C^8H^{14}O^4$	0.142
» scébacique $C^{10}H^{18}O^4$	0.01
Acide malonique $C^3H^4O^4$	140.
» glutarique $C^5H^8O^4$	—
» puncléique $C^7H^{12}O^4$	4.5
» azélaïque $C^9H^{16}O^4$	0.12

L'étude de la solubilité dans les séries homologues peut également conduire à d'intéressantes remarques.

On constate, en particulier, que pour des corps isomères, les rapports de solubilité sont indépendants des solvants considérés, en certaines limites.

C'est ainsi, par exemple, qu'ont peut citer le cas de la para et de la méta nitraniline, dont le rapport de solubilité varie seulement de 1.15 à 1.40 dans 15 solvants différents. Cette différence qu'on constate ici entre la solubilité des dérivés para et métanitrés de l'aniline, se retrouve dans d'autres cas ; on constate ainsi que les isomères para ont, en général, un point d'ébullition plus élevé que les combinaisons méta et ortho.

Les chaleurs de combustion et de formation nous offrent encore le caractère de loi en séries ; c'est ainsi, par exemple, qu'à des différences égales dans la composition, correspondent des différences presque égales dans la chaleur de combustion :

Carbures C^nH^{2n+2}	Chaleur de combustion	Différence
CH^4	211.9	
		158.5
C^2H^6	370.4	
		158.8
C^3H^8	529.2	
		158.0
C^4H^{10}	687.2	
		159.9
C^5H^{12}	847.1	

Les chaleurs de formation ont aussi une analogie de même ordre ; on trouve, en effet :

Carbures C^nH^{2n+2}	Chaleur de formation	Différence
CH^4	17.2	
		3.2
C^2H^6	20.4	
		2.9
C^3H^8	23.3	
		2.7
C^4H^{10}	26	
		2.8
C^5H^{12}	28.8	

De telles propriétés sont dites *additives*, il est évident, en effet, qu'il

est possible de trouver approximativement, à l'aide d'une relation empirique, la valeur d'un terme quelconque de la série. Dans le cas des chaleurs de formation des carbures C^nH^{2n+2}, la relation trouvée est :

$$CF = 14.3 + 2.9.\ n.$$

CHAPITRE XV

RELATIONS DE LA MÉCANIQUE AVEC LA CHIMIE ÉQUILIBRE DES SYSTÈMES CHIMIQUES ÉTUDE THÉORIQUE DES RÉACTIONS

I. — Généralités sur la mécanique chimique. Principe des masses

Jusqu'ici, nous avons considéré les divers états de la matière comme séparés ; en réalité, il n'en est rien, et dans l'étude théorique des réactions, nous devons faire abstraction de l'état matériel des corps ; qu'ils soient gazeux, liquides ou solides, il importe peu, et les molécules qui les constituent, subissent les actions les plus générales de l'énergie de la même façon. Ce que nous allons voir sous le nom de mécanique chimique, ce sont les relations d'équilibre des molécules entre elles, et telles que nous les livrent les combinaisons.

La raison d'être d'une réaction est l'affinité, qui s'exerce entre deux ou plusieurs molécules de corps différents ; l'affinité étant ici quelque chose qu'on peut appeler une tendance à réagir des forces chimiques propres aux corps. Nous en verrons du reste un peu plus loin une définition plus exacte ; disons immédiatement que ce ne peut être qu'une chose relative.

Nous avons vu que les molécules des espèces chimiques renferment en elles une certaine dose d'énergie propre, et que toute réaction exothermique correspond à un abaissement du potentiel cinétique.

Vers 1780, Bergmann, savant chimiste suédois, émit une théorie sur le mode d'action des forces chimiques ; d'après lui, l'affinité chimique propre à une substance, se manifeste avec une intensité variable et peut même s'exprimer par un chiffre. Il considère que dans une réaction, un corps AC, agissant sur un corps B, donnera lieu à la réaction intégrale :

$$AC + B = AB + C$$

si l'affinité de A est plus grande pour B que pour C,

Dans son *Essai de statistique chimique*, BERTHOLLET, en 1803, exposait des idées de gravitation, de vitesse, d'action de masse, conduisant à des conclusions tout à fait différentes. Son idée générale était la suivante : l'équilibre résultant d'une réaction dépend, avant tout, des masses actives, de telle manière que dans un système donné, l'action déterminante de chaque substance est proportionnelle au nombre de molécules qui la représente.

Il disait par ailleurs : « Une petite affinité peut être augmentée, compensée par une grande masse, et une grande affinité peut être contrecarrée par une petite masse ; il se peut qu'une réaction, qui ne marche que dans certaines conditions, se produise dans d'autres, notamment si l'on augmente la proportion des corps réagissants. » Ces idées ont fini par triompher. Malheureusement, BERTHOLLET eut le tort de trop généraliser son idée et de croire que par l'action de masse il était non seulement possible de faire marcher une réaction, mais encore de créer des types nouveaux. Actuellement, on a conservé la notion de masse comme compensation de l'affinité ; avec elle, on ne crée pas des corps nouveaux, on accélère, on retarde des réactions seulement.

Dans le mélange d'une base et de plusieurs acides, la neutralisation des acides se fait proportionnellement à leur masse moléculaire présente. Mélangons un volume d'une solution normale de soude, avec un volume d'une solution normale d'acide chlorhydrique, et un volume d'une solution normale d'acide sulfurique. Chacun des deux acides, d'après les vues de BERTHOLLET, devrait prendre sa part de base et se trouverait de ce fait saturé de moitié. Si nous avions mis deux volumes de l'un des acides et un seul volume de l'autre, le partage se serait fait de telle sorte qu'après l'action, il soit resté en solution quatre tiers de molécule d'acide sulfurique et deux tiers de molécule d'acide chlorhydrique. Nous verrons ce qu'il y a lieu de modifier ici.

Un cas différent est celui où l'un des produits de la réaction s'élimine de lui-même ; tel par exemple dans l'action de l'acide chlorhydrique sur le nitrate d'argent ; BERTHOLLET admettait que le partage se fait toujours au début, normalement, mais que par suite de l'élimination du chlorure insoluble, l'équilibre se trouve rompu ; ce qui entraîne une reprise de la réaction avec formation d'une nouvelle quantité de chlorure insoluble, et ainsi de suite jusqu'à précipitation complète de l'argent ou de l'acide chlorhydrique. Cette idée se retrouve tout entière dans les lois dites de BERTHOLLET, et qui rendent encore de nos jours de si grands services à ceux qui débutent dans l'étude de la

chimie. Pour mémoire, et malgré qu'elles n'aient plus qu'un intérêt médiocre, nous les reproduisons ci-dessous sans commentaires. Nous y reviendrons, du reste, dans un court chapitre réservé aux principes scientifiques de la chimie analytique, et à la loi des doubles décompositions

LOI I. La décomposition d'un sel par un acide est complète, *quand le nouvel acide est plus fixe que celui du sel ; quand l'acide du sel est insoluble ; ou quand le nouvel acide peut former avec la base du sel un composé insoluble.*

LOI II. La décomposition d'un sel par une base est complète, *quand la nouvelle base peut donner avec l'acide du sel un composé insoluble, et quand la base du sel est ou volatile ou insoluble.*

LOI III. Deux sels se décomposent intégralement lorsque des échanges qui peuvent se produire *entre bases et acides, peut résulter un sel plus volatil ou moins soluble que ceux mis en présence, et dans les circonstances où l'on opère.*

Il existe un certain nombre de réactions qui sont en opposition avec ces lois ; mais elles représentent avec une exactitude suffisante la généralité des réactions et, à ce titre, elles rendent des services pratiques certains et en particulier, aux débutants.

Les idées de Berthollet, oubliées pendant un demi-siècle, furent tirées de l'oubli où elles étaient tombées vers 1850, par un mémorable travail de Berthelot et Péan de Saint-Gilles, sur l'éthérification des alcools par les acides, bientôt suivi d'un travail très important de Wilhelmy sur la vitesse d'inversion du sucre. Ces deux travaux influèrent fortement sur les idées, et conduisirent en 1867 deux chimistes norvégiens, Guldberg et Waage, à un nouvel énoncé de la théorie à laquelle ils donnèrent une forme mathématique, conduisant au principe suivant dit : **Principe des masses** ou **Loi de Guldberg et Waage ;** Principe : *Les actions chimiques sont proportionnelles aux masses actives en présence.*

Cela revient à dire, que la vitesse suivant laquelle deux corps quelconques agissent l'un sur l'autre, peut être exprimée par un produit $k.\ p.\ q$, dans lequel k est un *coefficient d'affinité*, p et q étant ce que nous avons appelé jusqu'ici les *masses actives*, et qu'on peut encore appeler la *concentration*.

Pour que deux corps AB et A′B′ réagissent l'un sur l'autre, il faut et il suffit, que les combinaisons susceptibles de prendre naissance donnent des composés à affinités saturées ; que les molécules de AB et A′B′ soient douées d'une mobilité suffisante pour que les molécules

réagissantes puissent se rencontrer l'une l'autre ; enfin, que l'on se trouve dans des conditions extérieures convenables et favorables au double échange. En ce qui touche cette dernière condition, nous savons que, pour qu'une réaction se produise, il faut se trouver à une température convenable. L'expérience a montré qu'aux deux extrêmes de l'échelle thermométrique, existent deux régions, dont l'étendue varie avec les substances et au delà desquelles, aucune réaction n'est possible. L'une, la région des froids extrêmes, doit vraisemblablement cette propriété à ce fait, qu'à ce moment les particules matérielles ont acquis un état de repos, qu'elles n'ont pas, d'après la théorie cinétique, aux températures habituelles. Nous avons vu ailleurs, qu'aux températures ordinaires, les constituants d'une molécule vibrent dans la molécule autour d'une position déterminée d'équilibre, et nous admettons que la prise de contact des molécules, les réactions autrement dit ; sont précisément amorcées par ces atomes en mouvement, et que nous disons être prédisposées à s'unir, par suite des moindres attractions qu'ils présentent dans les diverses périodes de leur mouvement vibratoire qui les rejettent pour ainsi dire, à l'extérieur de la molécule et en dehors de la sphère attractive de ses affinités propres. Or, admettre que la possibilité d'une réaction chimique dépend des mouvements atomiques et moléculaires des corps en présence, c'est dire implicitement qu'elle dépend aussi de la température dont ces mouvements sont fonctions : nous nous trouvons ici en présence d'une double vérification expérimentale de ce principe de la théorie cinétique ; d'une part l'abaissement de température, qui abaisse tellement ces mouvements, que toute réaction devient impossible, malgré que les corps mis en présence aient les affinités les plus vives aux températures ordinaires ; et à l'autre extrémité de l'échelle la liberté de mouvement devient telle, que pour chaque corps il est une température où il ne peut plus exister et se dissocie : à la température de dissociation, toute combinaison est impossible par suite du trop de liberté des atomes entre eux.

C'est pour toutes ces raisons, que le coefficient d'affinité k, du produit de la loi de GULDBERG et WAAGE, que nous examinerons dans un instant ; est fonction de la température tout autant que de la nature des substances réagissantes et des autres conditions de l'opération.

Dans l'étude de la statique chimique, on entend par l'expression de **masse active**, que nous venons de voir figurer dans la loi-principe de GULDBERG et WAAGE, le nombre de molécules-grammes figurant dans l'unité de volume du système. Comme on prend presque toujours le litre comme unité de volume, la molécule-gramme comme unité de

poids, le terme « masse active » est l'équivalent de la concentration moléculaire.

Nous verrons ailleurs quelle est l'influence de cette masse active sur la vitesse des réactions, et quelles importantes modifications cette notion a introduites dans nos idées sur les réactions chimiques. Ce n'est pas à dire, toutefois, que l'idée primitive de BERTHOLLET n'ait pas subi d'importantes modifications depuis quelques années, où nos vues sur la vitesse des réactions et l'équilibre des systèmes chimiques se sont précisées ; on a vu, entre autres choses, disparaître peu à peu la conception d'un état statique en chimie. Aujourd'hui, un système chimique qui, par dissociation, atteint un état d'équilibre fixe, n'est plus considéré comme étant en repos, comme statique ; nous concevons maintenant l'invariabilité du terme d'une réaction, comme résultant de l'équilibre de deux vitesses de transformations inverses, et on représente cette situation par le symbole d'équilibre $\rightleftarrows$, une réaction se met sous la forme : système initial $\rightleftarrows$ système final.

On dit qu'un a affaire à un *système,* quand on envisage plusieurs corps agissant les uns sur les autres, en fonction de la température, de la pression, etc. Le système est dit homogène, si le mélange est parfait, comme dans le cas de deux gaz ou de deux liquides qui se dissolvent. Autrement, s'il y a un précipité, ou deux états physiques distincts des substances réagissantes, on dit qu'il est *hétérogène.* On considère encore dans ce cas, des systèmes simples ou du *premier ordre*, tels que la dissociation d'un éther par l'eau ; puis des systèmes du deuxième, du troisième ordre, plus complexes, à 2, 3... n, matières agissant et concourant à l'équilibre final.

Dans cet ensemble, l'idée qu'on se peut faire de la dissociation a aussi un peu varié surtout comme acception de mot.

La dissociation conserve toute son importance chimique ; c'est l'affinité chimique annulée par l'énergie, mais les circonstances de ce fait, qui se groupent autour de lui pour former le chapitre de la *dissociation*, sont maintenant considérées comme appartenant aux équilibres chimiques. Un gaz tel que l'acide iodhydrique, se dissocie matériellement tout en subissant une loi d'équilibre ; une solution de nitrate de bismuth, ne se dissocie pas dans l'eau, elle donne lieu à un équilibre. Les dissociations ou équilibres chimiques causées, par la nature d'un solvant au sein des solutions, ont une complexité particulière et ce sont, d'après les idées actuelles, deux dissociations superposées qu'on observe : une association ordinaire, en oxyde ou sel basique + acide libre, et une dissociation profonde de ces composants en ions. Nous allons voir la théorie et l'application de ces questions,

II. — Equilibres chimiques

On dit qu'un système chimique est en équilibre, lorsqu'il ne s'y produit plus aucune réaction, c'est-à-dire, lorsque chacune des parties constituant ce système, reste chimiquement dans le même état.

Un système chimique peut être en équilibre pour deux raisons principales, différentes ; d'abord, parce que certaines réactions dès qu'elles sont commencées, ne s'arrêtent qu'au moment où il serait absurde de supposer qu'elles continuent, c'est-à-dire, lorsque les produits qui prennent part à la réaction ont disparu en entier ; ce cas est dit des *réactions illimitées*. Mettons du chlore et de l'hydrogène ; de la potasse, caustique et un acide en présence ; les réactions entre les deux éléments de chaque système se poursuivront, jusqu'au moment où l'un, au moins, des deux composants sera détruit, et où il ne pourra plus se faire, même théoriquement, d'une part de l'acide chlorhydrique, et d'autre part de sel potassique correspondant à l'acide mélangé à la potasse caustique. La réaction dans ces deux cas est illimitée, car dès qu'elle est amorcée, elle se poursuit jusqu'au bout ; c'est le cas d'un très grand nombre de réactions chimiques.

Mais, à côté de ces réactons illimitées, il en est d'autres, au contraire, de *limitées* ; et, dans ce cas, l'équilibre chimique, n'est plus le résultat d'une inertie chimique, comme dans le cas d'une réaction illimitée, mais se trouve être le résultat d'une limite commune à deux réactions inverses l'une de l'autre.

Mettons en présence, comme l'ont fait MM. Berthelot et Péan de Saint-Gilles, des masses d'éther acétique et d'eau, proportionnelles à la masse moléculaire des deux corps, et, après avoir introduit le mélange dans un tube scellé, portons le tout à 200°. L'eau agissant sur l'éther, le saponifie, conformément à la réaction :

$$(1) \qquad CH^3CO^2C^2H^5 + H^2O = CH^3CO^2H + C^2H^5OH.$$

Mais on constate que la réaction n'est jamais complète, comme elle devrait l'être, si l'on avait affaire à un groupe de réactions du premier genre; et quelque durée qu'on lui donne, il est impossible de saponifier l'éther au delà d'une certaine limite, que l'expérience a montrée être égale à 66 pour cent de la masse totale.

La saponification à donc pris fin, et se trouve arrêtée sans cause apparente, à un moment où sa continuation serait parfaitement d'accord avec les formules chimiques et où il reste encore en présence des

corps susceptibles de réagir. Pour trouver la raison d'être de cette limite, MM. Berthelot et Péan de Saint-Gilles, ont eu l'idée d'étudier la réaction inverse, et de comparer entre elles ces deux réactions.

Quand on met en présence de l'acide acétique et de l'alcool en proportions moléculaires, et qu'on les chauffe en tube scellé à 200°, il se produit une réaction inverse à celle de la saponification, qui porte le nom d'éthérification :

(2) $$CH^3CO^2H + C^2H^5OH = CH^3CO^2C^2H^5 + H^2O.$$

L'expérience montre qu'elle est limitée, comme la précédente dont elle est l'inverse, et la masse d'éther obtenue est une fraction de la masse théorique, soit, comme dans le cas précédent, de 66 pour cent.

On peut donc, *à priori*, représenter l'ensemble des deux équations (1) et (2) par une équation unique, où le signe égal serait supprimé et remplacé par le symbole d'équilibre précédemment vu :

$$CH^3CO^2C^2H^5 + H^2O \rightleftarrows CH^3CO^2H + C^2H^5OH.$$

et l'on voit d'après cela, que l'on peut considérer l'état d'équilibre qui se manisfeste dans les équations 1 et 2, comme étant la limite commune à deux réactions inverses l'une de l'autre ; l'éthérification, et la saponification. L'étude raisonnée du double phénomène montre qu'il en est bien ainsi, et que si la réaction ne peut, dans l'un et l'autre cas, dépasser 66 pour cent, c'est que l'on a pris pour point de départ deux mélanges dont la composition élementaire était la même, et qu'on peut regarder ces deux mélanges comme les deux états extrêmes d'un même système.

Que l'on parte d'une molécule-gramme d'acide acétique, ou d'une molécule d'alcool absolu, ou d'une molécule d'acétate d'éthyle + une, molécule d'eau, on arrive toujours au même résultat ; au bout d'un temps suffisamment long on aura invariablement le même mélange de : $\frac{1}{3}$ molécule d'acide, + $\frac{1}{3}$ molécule d'acétate, + $\frac{2}{3}$ molécule d'eau, + $\frac{2}{3}$ molécule de benzoate d'éthyle.

La température peut accélérer cette réaction, abréger le temps au bout duquel elle sera accomplie, mais n'a pas d'action sur la distribution finale des composants.

Dès que la réaction chimique a eu lieu, elle s'est passée suivant ses lois propres, qui ne sont pas en cause ici, mais elle ne s'est passée que

dans une certaine mesure. Toute la matière n'a pas été forcée d'entrer en jeu ; telle est la différence énorme qui sépare les réactions illimitées des réactions limitées.

Dès à présent nous devons dire que les réactions limitées sont très nombreuses ; elles embrassent d'abord, tous les phénomènes d'éthérification et de sapoinfication analogues à ceux que nous venons de voir et dont le nombre est extrêmement grand ; elles régissent aussi un très grand nombre d'autres réactions, telles que l'action réciproque de deux sels solubles, au sein d'une dissolution. Les phénomènes de dissociation ne sont pas autre chose que des réactious limitées, comme nous le verrons bientôt.

Dans toutes les actions chimiques comportant une limite d'équilibre, on admet que les actions sont proportionnelles aux masses, m et n en présence, et dépendent d'un coefficient k, fonction de la nature des corps agissants. Quand les corps qui ont réagi peuvent revenir à l'état initial, quand la réaction est réversible, ce qui est le cas des phénomènes de dissociation, comme nous le verrons ; une action antagoniste se produit, où des masses m', n' et un coefficient k', agissent en sens inverse de m, n, k. La formule générale des équilibres est alors de la forme :

$$(1) \qquad m.n.k \rightleftarrows m'.n'.k'.$$

Dans l'application de cette formule générale des équilibres, il faut noter que les substances fixes agissent par des masses constantes, et, d'autre part, que les substances de concentration variable représentées dans l'équation chimique par des nombres égaux de molécules, interviennent, par conséquent, dans l'équation d'équilibre, par des concentrations portées à la même puissance.

Considérons le cas de l'éthérification acétique de l'éthanol, étudié avec grand soin, autrefois par MM. Berthelot et Péan de Saint-Gilles, et supposons qu'au bout d'un temps suffisant nous ayons atteint un état d'équilibre :

$$C^2H^5OH + CH^3 - CO^2H \rightleftarrows CH^3 - CO^2C^2H^5 + H^2O.$$

représentons par x le nombre de molécules réagissantes ; et mettons en présence des quantités a d'acide, b, d'alcool, a d'éther, et b' d'eau l'état du système, au moment de l'équilibre, est facile à déterminer par un simple titrage acidimétrique, celui-ci montre qu'on a en présence :

$(a - x)$ d'acide,
$(c - x)$ d'alcool,
$(a' + x)$ d'éther,
$(b' + x)$ d'eau.

Et, en appliquant la formule (1), on trouve que l'équilibre est représenté par l'égalité :

$$k\,(a - x)\,(b - x) = k'\,(a' + x)\,(b' + x). \tag{2}$$

Et si, pour plus de généralité, on représente les corps par leur concentration moléculaire, on a :

$$k\left(\frac{a - x}{v}\right)\left(\frac{b - n}{v}\right) = k'\left(\frac{a' + x}{v}\right) + \left(\frac{b' + x}{v}\right) \tag{2'}$$

On peut mettre cette dernière égalité sous la forme :

$$\frac{k}{k'} = \frac{(a' +)(b' + x)}{(a -)(b - x)} \tag{3}$$

En opérant à une température constante, le rapport $\frac{k}{k'}$ garde une valeur constante qu'il est facile de déterminer. Considérons, en effet, le cas de l'éthérification d'une molécule d'alcool, par une molécule d'acide ; on a :

$$a = 1 \qquad b = 1$$
$$a = b = 1$$
$$a' = b' = 0$$

Ce qui permet d'écrire l'équation (2') sous la forme :

$$\frac{k}{k'} = \frac{x^2}{(1 - x)^2.} \tag{4}$$

L'expérience donne dans ce cas une limite de 66 o/o à l'éthérification. On en tire que 0,66 de l'acide ont été éthérifiés et qu'il reste 0,33 de non éthérifié. Ce qui donne au rapport $\frac{k}{k'}$ la valeur :

$$\frac{k}{k'}\left(\frac{0{,}66}{0{,}33}\right)^2 = 4.$$

La connaissance de la valeur de ce rapport permet de résoudre l'équation générale (3) qui ne renferme plus qu'une seule inconnue et de trouver la valeur de x, correspondant à des quantités a, b, et a', b', d'acide, d'alcool, d'éther et d'eau.

Berthelot et Péan de Saint-Gilles, ont montré par un grand nombre d'essais, que la concordance entre la valeur déduite expérimentalement et celle calculée de même façon, est très satisfaisante, et suffisante pour les besoins de la pratique.

La méthode est générale, et peut être appliquée dans tous les cas où il y a équilibre ; elle rend, alors, de grands services et permet souvent de pénétrer assez profondément dans l'intimité même de la matière.

Considérons en effet le cas où un acide agit sur un sel sans donner lieu à aucun phénomène apparent ; les méthodes ordinaires de la chimie ne nous permettent pas de savoir ce qui se passe dans ce cas cependant très simple ; voici comment on peut y arriver, en mettant à profit les données de la théorie des équilibres.

Soit, par exemple, MA le sel, et HA′ l'acide ; nous admettrons qu'il s'établit un équilibre et nous allons chercher à vérifier notre hypothèse.

Si l'acide HA′ réagit sur le sel MA, nous obtiendrons deux corps nouveaux : un sel MA′ et un acide HA. Formons un mélange équimoléculaire de ces quatre corps, et soit s, le nombre de molécules du sel MA, a, le nombre de molécules de l'acide HA′, s' le nombre de molécules de MA′, a', celui de AH ; à l'équilibre qui s'établit toujours très rapidement, on a un mélange renfermant :

$s - x$ molécules de MA : concentration $= \frac{s - x}{v}$

$a - x$ — de HA′ — $= \frac{a - x}{v}$

$s' - x$ — de MA′ — $= \frac{s' + x}{v}$

$a' - x$ — de HA — $= \frac{a' + x}{v}$

D'où l'équation d'équilibre :

$$\frac{k}{k'} = \frac{(s + x)\ (a + x)}{(s - x)\ (a - x)}.$$

Comme dans le cas précédent, en faisant s' et a' égal à zéro, on a :

$$\frac{k}{k'} = \frac{x^2}{(1 - x)^2}.$$

Il suffit de déterminer une seule fois la valeur de $\frac{R}{R'}$, pour pouvoir résoudre l'équation générale, et prévoir les conditions d'équilibre dans

divers cas, selon que l'une ou l'autre donnée du problème vient à varier.

Grâce aux données thermochimiques, il est possible de calculer à quel effet thermochimique correspond le déplacement de x grammes de l'acide AH, par l'acide A'H, c'est-à-dire à quel effet thermochimique correspond le système :

$$\begin{array}{cccc} (1-x) & (1-x) & (x) & (2) \\ \text{MA} & \text{A'H} & \text{AH} & \text{A'M} \end{array}$$

et une seule mesure calorimétrique permet de tirer de l'équation $\frac{K}{K'} = \frac{x^2}{(1-x)^2}$ la valeur de x.

Faisant l'expérience, par exemple, avec du sulfate de soude et de l'acide azotique; on trouve que la valeur de x est égale à 0,665 et celle du rapport, égale à 4. Il est évident que, dans ce cas, il faut tenir compte, avec grand soin, de tous les effets thermiques qui peuvent intervenir dans la réaction.

Toute méthode permettant le calcul d'une des données du problème, conduirait au même résultat. C'est ainsi qu'Ostwald détermine l'augmentation de volume résultant du mélange des deux corps, et, grâce à des déterminations expérimentales préalables, il est possible de calculer quel est le changement de volume qui doit accompagner un état d'équilibre déterminé.

Ces deux exemples suffisent à montrer la généralité du raisonnement théorique qui précède ; nous verrons dans un instant qu'il s'applique également au cas de dissociation. On pourrait traiter absolument de même, par exemple, l'action réciproque de deux sels solubles au sein d'une dissolution. C'est ce qui a été fait, du reste, par Malligieti.

III. — Phénomènes de dissociation.

L'idée de dissociation et celle d'équilibre chimique sont les mêmes. La dissociation n'est qu'un cas particulier des équilibres.

On réserve, en général, mais non d'une façon absolue, le nom de dissociation à la composition limitée que certains corps peuvent subir sous certaines influences, principalement de la chaleur, quand ils sont maintenus en présence de leurs produits de décomposition.

Comme dans le cas des équilibres, il faut que la réaction puisse se passer dans les deux sens, à la température de l'expérience.

Les dissociations sont des états d'équilibre, limite commune a deux réactions inverses l'une de l'autre.

Dans le cas de dissociation provoquée par la chaleur, il faut que, si on laisse le système dissocié revenir à son état primitif, les corps décomposés se reproduisent intégralement.

Non seulement la réaction doit marcher en sens inverse, mais il faut encore que les produits libérés puissent coexister côte à côte.

On fait souvent une distinction entre les phénomènes de dissociation, suivant qu'ils s'effectuent en systèmes homogènes, en systèmes hétérogènes et en systèmes partiellement hétérogènes.

On dit qu'on a affaire à un système homogène, quand le composé et ses produits de décomposition affectent le même état physique dans les conditions où l'expérience est effectuée, et que le mélange est, à chaque instant, rigoureusement homogène. Tel est le cas de la décomposition de l'acide iodhydrique, qui donne de la vapeur d'iode et de l'hydrogène ; celui de l'eau vapeur qui donne de l'oxygène et de l'hydrogène.

A ce groupe appartient la dissolution des gaz composés, dans lesquels nous verrons que l'équilibre dépend de la température et de la pression ; et les transformations allotropiques des corps amorphes.

L'expérience a montré que certaines vapeurs ont des densités décroissantes, à mesure que la température croît, et atteignent une limite fixe, à partir d'une certaine température.

La théorie de la dissociation explique ce fait, en disant que la molécule des gaz envisagés est formée de plusieurs atomes condensés, et que la chaleur dissocie, dédouble ces molécules complexes en molécules plus simples.

C'est ainsi, que nous avons vu ailleurs que l'iode, dont la molécule renferme deux atomes, à la température ordinaire, est monoatomique vers 1.200°. Le soufre, dont la densité de vapeur est de 6,6 à 500° n'a plus qu'une densité de 2,2 à 860°.

Inversement, on dit qu'on a affaire à un système hétérogène, quand le composé considéré est un corps solide, et que les produits de décomposition sont un solide et un gaz.

Ce cas est celui du carbonate de chaux qui se dissocie en chaux et gaz carbonique. C'est le cas le plus général, et nous aurons l'occasion d'en voir de nombreux exemples.

L'idée de dissociation est étendue aujourd'hui à la décomposition des corps dissous en leurs *ions* composants ; nous ferons quelques remarques à ce sujet à la fin de ce chapitre.

Il n'y a guère que cinquante ans que cette notion fertile en résultats pratiques a été admise. On avait cru jusqu'alors, qu'il existe des corps qui résistent indéfiniment à l'action de la chaleur, et l'on croyait que cette action était spécifique et jamais réversible. C'est à Henri Sainte-Claire Deville que revient le mérite d'avoir démontré, en 1857, que ces idées sont inexactes.

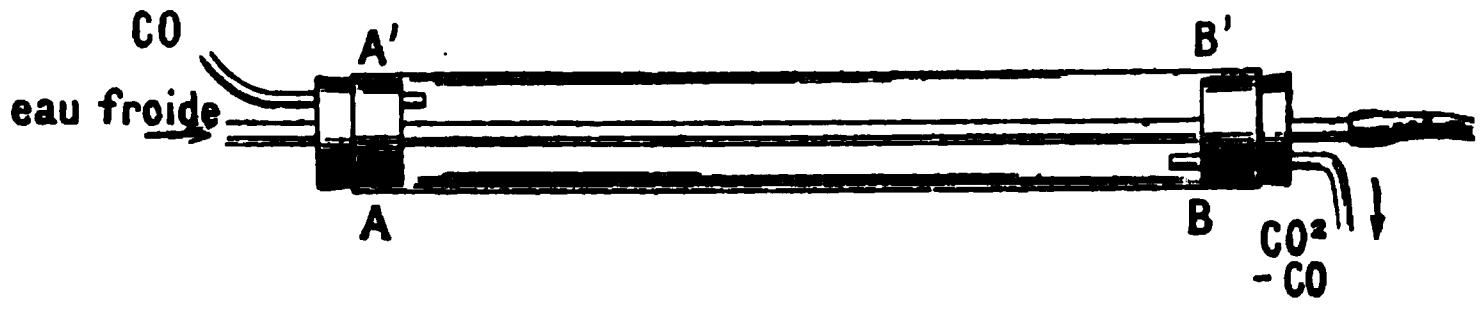


Fig. 91.

Pour cela, il s'est adressé aux corps réputés jusqu'à ce moment comme les plus stables vis-à-vis de la chaleur, et ses expériences sur la dissociation de l'eau sont justement célèbres.

Il a utilisé à cet effet l'appareil représenté par la figure (91). A l'extérieur, un tube en porcelaine vernissée *vva*, à l'intérieur duquel se trouve un autre tube PP', en matière poreuse.

Le système est introduit dans un foyer capable de porter le tout au rouge, et, à ce moment, on fait arriver en t de la vapeur d'eau, et par θ un courant de gaz carbonique. On reçoit les gaz sortant de l'appareil, dans une éprouvette disposée sur une cuve à eau, renfermant de la potasse destinée à arrêter l'acide carbonique. On constate, en faisant l'expérience, qu'on recueille un mélange gazeux fortement explosif, et composé des éléments de l'eau ; de l'oxygène et de l'hydrogène.

Ainsi, une partie de l'eau est décomposée spontanément en ses éléments sous l'influence de la haute température ; et l'un des produits, l'hydrogène, obéissant à l'une de ses propriétés bien caractéristiques, a traversé la paroi poreuse très rapidement se trouvant ainsi séparé de l'oxygène avec lequel il cesse de pouvoir se combiner de nouveau, et on peut le recueillir avec l'oxygène. Si l'on n'avait pas pris soin de mettre ce tube poreux, l'eau, décomposée dans la partie chaude du tube, se serait reformée en totalité dans les parties moins chaudes que traversent ensuite les gaz provenant de la décomposition.

Deville, a montré cependant que, même dans ce cas, on peut mettre le phénomène de la dissociation en évidence en faisant passer très rapidement le courant de vapeur d'eau, et en ayant soin de le diluer dans une grande masse d'acide carbonique. On conçoit très bien que la dis-

sociation puisse être mise en évidence, si l'on admet que les produits de la dissociation n'ont pas le temps de se recombiner, et passent brusquement d'une température où la combinaison est possible, à une température où elle ne l'est plus.

Il est bien évident que la décomposition de la vapeur d'eau dans ces conditions est le résultat d'un équilibre, et qu'il ne s'agit pas d'une décomposition totale de l'eau. La preuve en est, dans le cas de l'eau, en ce fait que, dans le chalumeau oxydrique, qui suffit à fondre le platine, la chaleur est due précisément à la combustion de l'hydrogène par l'oxygène, c'est-à-dire à la formation d'eau, vers 1.800° ou 2.000°. D'autre part, l'expérience montre qu'il n'est pas possible d'obtenir avec le chalumeau une température supérieure à 2.500°, alors que le calcul indique que si la combinaison de l'hydrogène et de l'oxygène alimentant la flamme, était totale, on devrait dépasser 6.000°. Il en résulte évidemment, qu'à la température de la flamme, une grande partie des gaz ne peuvent se combiner, par suite de l'existence de ce que nous appellerons bientôt la *tension de dissociation*, et que nous pouvons appeler déjà, la *limite de la réaction*.

Avant Deville, un chimiste anglais nommé Grove, avait fait l'expérience suivante qu'on n'avait pas su expliquer, à son époque :

Il fondait du platine, à l'aide du chalumeau oxydrique; puis il laissait couler le métal fondu dans de l'eau froide, et on constatait que tout autour du platine qui coulait dans l'eau froide, se dégageait du gaz. En recueillant celui-ci, Grove constata qu'il était formé d'un mélange tonnant d'oxygène et d'hydrogène.

L'explication de ce phénomène est des plus simples, et tient tout entière dans la théorie des phénomènes de dissociation ; l'eau arrivant au contact du platine incandescent se vaporise, et se dissocie avec une énorme rapidité, et les produits de la dissociation tendent à quitter constamment le platine qui est à environ 1.800° pour s'échapper dans l'atmosphère. Ils entrent donc immédiatement en contact avec l'eau qui, quoique bouillante, n'est qu'à 100 degrés; ils subissent donc un abaissement subit de température d'environ 1.700°, qui s'oppose totalement à leur combinaison.

Dissociation de l'anhydride carbonique. — La dissociation de l'anhydride carbonique, qui est excessivement faible, a été mise en évidence par un dispositif analogue à celui que nous venons de voir pour l'eau.

On fait passer un courant d'anhydride carbonique pur, dans un tube de porcelaine rempli de fragments de la même substance destinés à

augmenter la surface de chauffe, et chauffé vers 1.200 à 1.300 degrés. On dirige le courant gazeux dans un tube à potasse, et on constate qu'il s'est formé un résidu non absorbable par la potasse et où l'analyse révèle de l'oxygène et de l'oxyde de carbone.

Dissociation de l'acide chlorhydrique. — DEVILLE a imaginé un appareil ingénieux auquel il a donné le nom de tube chaud et froid. On prend un tube en porcelaine vernie, imperméable aux gaz, et pouvant être chauffé au rouge ; on y dispose, à l'intérieur, un second tube en laiton, très mince et recouvert d'un amalgame d'argent.

A l'intérieur de ce tube, on fait passer un courant d'eau suffisamment rapide pour que le tube ne s'échauffe pas sensiblement, et dans l'espace compris entre les deux tubes, on fait passer le gaz chlorhydrique (fig. 91).

Pour montrer que, dans les conditions de l'expérience, le tube intérieur demeure froid, il suffit de le badigeonner d'une matière organique altérable sous l'action de la chaleur, le tournesol, par exemple. On constate qu'elle demeure inaltérée ; c'est avec un tel système qu'on met en évidence la dissociation de l'acide chlorhydrique, de l'oxyde de carbone et de l'acide sulfureux.

Pour l'acide chlorhydrique, on amalgame le tube de cuivre froid ; on sait que l'acide chlorhydrique gazeux est sans action sur le mercure ; mais le chlore résultant de sa dissociation attaque au contraire très activement le mercure. Après avoir chauffé le tube on y fait passer un courant de gaz chlorhydrique sec, et on constate après l'expérience que le mercure du tube froid a été attaqué, et qu'il s'est formé des quantités appréciables de calomel et de sublimé. La conclusion légitime c'est qu'il y a eu, à un moment, dissociation de l'acide chlorhydrique, et que le chlore résultant s'est porté sur le mercure, et vu sa température, le sublimé formé n'a pu se détruire.

On peut démontrer de la même façon la possibilité de dissociation de l'oxyde de carbone et de l'acide sulfureux ; nous ne nous y attarderons pas.

Loi de la dissociation. — C'est la loi des équilibres que l'on applique, sauf qu'on rencontre ici une complication un peu plus grande du fait que le volume du mélange joue un rôle dans la réaction.

Considérons par exemple la dissociation du chlorure de phosphore PCl^5. Si, à une température T, nous avons une quantité x de perchlorure décomposé, l'équilibre correspondant est le suivant :

$$(1 - x)\ PCl^5$$
$$x\ PCl^3$$
$$x\ Cl^2$$

En adoptant le mode de formuler que nous avons établi au cas des équilibres ordinaires, nous écrirons :

$$PCl^5 = \frac{1 - x}{v}$$

$$PCl^3 = \frac{x}{v}$$

$$Cl^2 = \frac{x}{v}$$

d'où :

$$\frac{K}{K'} = \frac{x^2}{(1 - x)\, v.}$$

On voit immédiatement que la caractéristique des phénomènes de dissociation, c'est la relation existant entre l'état d'équilibre et la pression ; car lorsque P varie, v varie et la valeur du rapport $\frac{K}{K'}$ varie aussi. La dissociation est en raison inverse de la pression. On peut écrire, en appelant p la pression partielle du perchlorure ; p_1 celle du trichlorure ; et p_2 celle du chlore :

$$\frac{K}{K'} = \frac{p_1\, p_2}{p} = \text{constante.}$$

Ce cas s'applique aux systèmes dissociés homogènes. Nous verrons dans l'étude des densités de vapeurs que ce cas correspond aux densités anormales, et que le degré de dissociation peut être déduit de la connaissance de la densité. En effet, soit Δ la densité normale du perchlorure de phosphore telle qu'on peut la calculer, et soit δ la densité trouvée expérimentalement on a : $\Delta > \delta$.

D'autre part soit une molécule de perchlorure de phosphore ; en se dissociant elle donne deux particules distinctes. La somme totale des particules est donc :

$$1 - x + 2x = 1 + x$$

on a donc :

$$\frac{\Delta}{\delta} = 1 + x.$$

d'où l'on tire :

$$x = \frac{\Delta}{\delta} - 1.$$

Nous prendrons comme second exemple la dissociation de l'acide iodhydrique.

Dissociation de l'acide iodhydrique. — L'acide iodhydrique a tendance à se dédoubler en iode et hydrogène. Très lente à la température ordinaire, l'action commence à être manifeste vers 180°. Si l'on chauffe ce gaz en tube fermé, le tube prend à partir de cette température une teinte violette due à la vapeur d'iode mise en liberté. L'opération étant faite vers 400° et prolongée un temps suffisant pour que l'état d'équilibre soit obtenu, le tube est refroidi brusquement et ouvert, soit sur l'eau, soit sur une dissolution de potasse qui absorbe l'acide iodhydrique et l'iode. L'hydrogène provenant de la dissociation est mesuré, et, connaissant le volume de cet hydrogène, la pression et la température ambiante, on en conclut facilement le poids de l'hydrogène libre.

Le poids d'hydrogène permet de conclure au poids d'acide iodhydrique dissocié.

L'équation d'équilibre dans ce cas est la suivante :

$$2HI \rightleftarrows H^2 + I^2$$

elle nous montre qu'en appelant x la fraction dissociée, on a, a l'équilibre :

$$2\,(1 - x) + x)$$

Soit, en prenant la concentration :

$$\frac{v - x}{v}, \frac{1 - x}{v}, \frac{x}{v}, \frac{x}{v}$$

d'où l'équation d'équilibre :

$$K\left(\frac{1 - x}{v}\right)^2 = K'\left(\frac{x}{v}\right)^2$$

$$\sqrt{\frac{K}{K'}} = \frac{x}{1 - x}$$

On voit que le volume du mélange est sans influence sur l'équilibre final.

L'équation d'équilibre peut encore être mise sous la forme :

$$\frac{K}{K'} = \frac{p'}{p}$$

p et p', étant les pressions partielles de l'acide et de l'hydrogène.

Dissociation du carbonate de chaux. — La dissociation du carbonate de chaux a été étudiée par DEBRAY ; cette réaction est particulièrement intéressante, car elle montre avec une grande netteté les lois qui régissent la décomposition des composés, dans le cas des systèmes hétérogènes.

On introduit du Spath d'Islande, carbonate de calcium cristallisé, dans un réservoir de porcelaine qui communique, par un tube fin, avec un manomètre permettant de déterminer les pressions à l'intérieur du réservoir. Le réservoir renfermant le carbonate de calcium peut en outre être mis en communication ; soit avec une machine à faire le vide, soit avec un réservoir renfermant de l'acide carbonique comprimé ; ce qui permet soit d'enlever l'acide carbonique, produit de la dissociation, soit d'en ajouter et en même temps de connaître à chaque instant la pression du gaz.

La décomposition est nulle à 350° ; très faible vers 440° et très sensible vers 850°.

En chauffant le système à cette température, on constate que la décomposition s'arrête lorsque la pression de l'acide carbonique atteint une certaine valeur F. Cette pression limite atteinte, on peut chauffer le système aussi lontemps qu'on le désire, à cette même température maintenue constante, l'expérience montre que la tension F demeure fixe.

On en déduit, qu'à cette température de 850°, le carbonate de calcium ne se décompose plus quand l'acide carbonique exerce sur lui une tension F. Cette tension maximum s'appelle, la tension de dissociation du carbonate de chaux à 850° ; l'expérience montre qu'elle est indépendante du poids f primitif de carbonate de chaux, et du volume de l'enceinte.

Si, au moment où l'équilibre est atteint, maintenant invariable la température, on enlève de l'acide carbonique à l'aide de la pompe. une nouvelle décomposition se manifeste, qui s'arrête de nouveau, lorsque la pression de l'acide carbonique a atteint la valeur primitive. De la même façon, si l'on vient à comprimer de l'acide carbonique dans le système, une partie de ce gaz sera absorbée par la chaux avec régénération de carbonate de calcium.

On peut assimiler ce phénomène à ce qui se passe avec un liquide qui se trouve en présence de la vapeur à la tension de saturation.

Si nous appliquons l'équation de GULDBERG et WAAGE, nous trouvons bien, en effet, que la pression a une valeur uniquement déterminée par la température :

$$CaCO^3 \rightleftarrows CaO + CO^2$$

dont l'équation d'équilibre est :

$$mK = m'K'\ p.$$

d'où :

$$p = \frac{mK}{m'K'}$$

Remarques. — Les phénomènes de dissociation que nous venons d'étudier sont tous caractérisés par ce fait, que la limite réaction est caractérisée par l'existence d'une tension de dissociation, et, dès que cette tension a été atteinte, le système demeure en équilibre à température constante. Cette loi est générale, elle caractérise un système réversible et par suite les phénomènes de dissociation.

La dissociation de l'eau qui a été vue au début de ce paragraphe est soumise aux mêmes lois. Si l'on met de l'eau dans un récipient clos et qu'on porte le tout à une haute température t, la vapeur d'eau d'abord formée, se dissociera en ses éléments eau et hydrogène ; à une température donnée, le système sera en équilibre, lorsque le rapport de la masse de vapeur d'eau non décomposée à la masse totale du système a une certaine valeur x, qui dépend de t, et varie dans le même sens. Si, à un moment donné, la teneur en vapeur d'eau vient à être supérieure à x, pour une raison quelconque l'eau se dissocie ; au contraire, si la teneur en vapeur d'eau vient à être inférieure à x de l'oxygène et de l'hydrogène se combineront. Un certain nombre de phénomènes chimiques sont régis par des lois de même ordre, que celles que nous venons d'appliquer dans le cas des phénomènes de dissociation. Ce ne sont du reste que des cas particuliers d'équilibre ; nous allons en voir rapidement quelques exemples.

Attaque du sulfate de baryum par une solution de carbonate de potassium. — La réaction se traduit par un équilibre :

$$BaSO^4 + K^2CO^3 \rightleftarrows K^2SO^4 + BaCO^3$$

Si on opère avec des masses équimoléculaires, on a :

$$Km\,\frac{1-x}{v} = K'm'\,\frac{1+x}{v}$$

$$\frac{Km}{K'm'} = \frac{1+x}{1-x} = \text{constante.}$$

qui montre que les sels insolubles interviennent par des masses actives constantes.

Action de la vapeur d'eau sur le fer métallique. — Si l'on met en présence du fer et de la vapeur d'eau, à une température connue, par exemple vers 440°, on constate qu'il y a formation d'oxyde de fer, et établissement d'un état d'équilibre ; d'autre part, si l'on met en présence dans les mêmes conditions de l'oxyde de fer et de l'hydrogène pur, on constate qu'il s'établit bientôt un équilibre stationnaire, et l'on trouve qu'il existe un rapport constant entre la concentration de l'hydrogène et celle de la vapeur d'eau.

En d'autres termes, l'équation est réversible :

$$3Fe + 4H^2O \rightleftarrows Fe^3O^4 + 4H^2$$

En appliquant la loi d'équilibre on a donc :

$$K.m.p.n = K'.m'.p'.n,$$

d'où l'on tire :

$$\text{Constante} = \sqrt[n]{\frac{Km}{K'm'}} = \frac{p'}{p}$$

Cette constante dépend de la température.

Vaporisation des sels ammoniacaux. — Déjà à basse température le sulfhydrate d'ammonium se dissocie conformément à l'équation :

$$NH^4SH \rightleftarrows H^2S + NH^3$$

En appliquant la règle à ce cas particulier on trouve qu'il est régi par une équation de la forme ; $mK = K'\,p_1p_2\,F$.

$$\text{Constante} = \frac{Km}{K'} = p_1\,p_2$$

C'est ce qu'a vérifié Isambert.

Le carbonate d'ammoniaque se dissocie en donnant une molécule d'anhydride carbonique et deux molécules d'ammoniac, ainsi que l'indique l'équation d'équilibre :

$$CO^2N^2H^6 \rightleftarrows CO^2 + 2NH^3$$

L'équation d'équilibre est :

$$\frac{Km}{K'} = p_3$$

Elle indique que l'équilibre est fonction de la variation de température.

Dissociation du minium. — Quand on chauffe le minium, il donne, par une réaction inverse de celle de sa formation, naissance à de l'oxyde de plomb et à de l'oxygène :

$$2Pb^3O^4 \rightleftarrows 6PbO + O^2$$

La dissociation est ici encore fonction de la variation de température

Dissociation du bioxyde de baryum. — La préparation de l'oxygène par le bioxyde de baryum est entièrement basée sur les phénomènes de dissociation. Le bioxyde de baryum s'obtient, en chauffant la baryte dans un courant d'air, et on obtient l'oxygène du bioxyde en le chauffant dans le vide ; il s'agit ici d'un état d'équilibre :

$$BaO^2 \rightleftarrows BaO + O$$

C'est par la connaissance des phénomènes de dissociation qu'on est arrivé à établir les données nécessaires à l'utilisation rationnelle de ce corps à la préparation de l'oxygène.

Remarque. — Dans ces nombreux cas on peut se demander ce qui arrive quand on opère en présence d'un excès de l'un des produits de la dissociation.

Reprenons le cas de la dissociation du carbonate d'ammonium, et supposons que, dans le système tel que le représente l'équation, se trouve, en outre, un excès d'ammoniac : b gramme-molécule. L'équilibre s'établit alors entre x molécule d'anhydride carbonique et $b + 2x$ molécules-grammes d'ammoniac. Les concentrations moléculaires peuvent être représentées par :

$$\frac{x}{v}\ (CO^2) \text{ et } \frac{b + 2x}{2v}\ (NH^3)$$

Ce qui conduit à l'équation déquilibre :

$$Km = K' \frac{x}{v} \left(\frac{b + 2x}{2v}\right)^2$$

où

$$\text{constante} = p_1 p^2_2 ;$$

L'addition d'un gaz étranger ne modifie en rien, généralement, le

phénomène, pourvu que l'introduction de ce gaz ne soit pas accompagnée d'une variation de volume.

Il est facile de suivre, du reste, l'influence de cette variation à l'aide de l'équation d'équilibre.

* * *

Cette notion de modification réversible que nous venons de trouver si nettement exprimée dans le phénomène de dissociation se retrouve dans une foule de réactions comportant des changements d'état physique ou de constitution chimique et a, aujourd'hui, une extrême importance.

Considérons l'action de la vapeur d'eau sur le fer, et l'oxyde de fer, nous fournit une réaction réversible ; en effet, en faisant passer de la vapeur d'eau sur du fer chauffé au rouge, il se fait de l'oxyde magnétique de fer, et de l'hydrogène ; inversement, en faisant passer de l'hydrogène sur de l'oxyde magnétique de fer, il se fait de l'eau. Le système est donc réversible ; c'est ce que nous avons vu ailleurs.

Les changements d'états physiques donnant lieu de la même façon à des états d'équilibre dont chacun est la limite commune à deux réactions inverses l'une de l'autre, sont nombreux. La saturation de dissolution, les tensions de vapeurs saturées en sont un autre.

Il s'agit bien là de réaction limite, puisqu'une solution saturée d'un sel à une température t, est en équilibre, à la condition qu'à cette température il se dépose autant de sel qu'il s'en dissout, et que la tension du sel dans le solvant demeure invariable.

Les phénomènes d'**efflorescence**, sont encore des phénomènes de dissociation ; et Debray a montré que l'efflorescence était soumise à des lois analogues à celles de la dissociation des systèmes hétérogènes, et que leur efflorescence est soumise aux variations de tension extérieure de la vapeur d'eau.

On peut aussi rapprocher des phénomènes de dissociation, les transformations allotropiques et isomériques, de nombreux corps ; telles sont notamment la tranformation du paracyanogène en cyanogène ; celle du phosphore blanc en phosphore rouge, de l'acide cyanurique en acide cyanique, etc.

Je rappelle brièvement que des corps isomères sont des composés formés des mêmes éléments, unis dans les mêmes proportions et qui jouissent de propriétés physiques et chimiques différentes ; tels sont le cyanogène et le paracyanogène ; et qu'on réserve le nom d'*états allotro-*

piques aux divers états sous lesquels un corps peut se présenter en jouissant de propriétés physiques et chimiques différentes. Tel est le cas de l'oxygène et de l'ozone ; du phosphore blanc et du phosphore rouge. Les lois qui régissent ces transformations ont été particulièrement bien étudiées par MM. Troost et Hautefeuille, et par M. G. Lemoine.

Nous allons y revenir tout à l'heure, quand nous aurons vu la *loi des phases.*

IV. — La règle des phases et ses conséquences.

Trouver par un ensemble de propositions, la solution des problèmes de mécanique chimique, tel est le but que s'est proposé J. Willard Gibbs dans une série de mémoires, d'une extrême importance pratique, présentés de 1872 à 1878 à l'Académie du Connecticut, et connus aujourd'hui dans leur forme résumée sous le nom de *règle des phases.*

Cette règle a été confirmée dans la suite, par les travaux de Bakhuis Roozeboom, Van t. Hoff et Bancroft ; mise par Gibbs sous une forme très abstraite, elle resta longtemps ignorée des chercheurs, et ce n'est guère que depuis 1887 qu'elle est connue des chimistes.

On appelle *phase*, dans un système chimique, toutes portions physiquement homogènes, entre lesquelles les substances du système se trouvent réparties.

Dans un système chimique, on donne le nom de *composants indépendants*, au nombre de corps qui suffisent à déterminer le système.

Ces deux définitions étant fondamentales, demandent à être expliquées.

Phases. — Prenons une enceinte vide d'air et mettons-y de l'eau. Cette eau sera surmontée de sa vapeur, on aura deux phases : une phase liquide et une phase gazeuse. Si, par un moyen quelconque, on vient à congeler une partie de l'eau liquide, on dit que le nouveau système ainsi constitué comporte trois phases. Considérons un mélange très homogène de poudres métalliques ; il constitue *une seule* phase, un mélange homogène de deux corps cristallisés dans deux systèmes distincts, constitue deux phases.

Une solution saturée au contact du corps dissous, forme deux phases : le sel solide, et la dissolution. Dans une vaste enceinte, diverses portions d'une même substance, bien que pouvant être très éloignées rela-

tivement, constituent une seule phase. D'une façon générale, on peut dire qu'un mélange de n corps solides distincts, constitue n phases; un mélange de liquides constitue une phase; et il en est de même d'un mélange de gaz. On représente généralement par φ, le nombre de phases dont est constitué un système.

Constituants indépendants. — C'est le nombre de corps qui suffisent à déterminer un système. Considérons un système quelconque formé de plusieurs substances; on peut toujours grouper les corps simples qui le composent, en un certain nombre de composés ou de restes de composés, de telle sorte, que la masse de chacun de ces groupements puisse être choisie d'une manière arbitraire, sans détruire la nature du système étudié. Considérons, pour plus de précision, un système particulier formé de carbonate de calcium, de chaux, et d'anhydride carbonique. On peut facilement composer un système de cette espèce en prenant des masses arbitraires de chaux et de gaz carbonique. Ces deux corps sont dans le cas de ces systèmes, ses composants indépendants.

Il est manifeste que dans bien des cas, il est possible de choisir c composants indépendants de plusieurs manières différentes, mais le nombre de ces composants indépendants est invariable pour un même système et on démontre le théorème suivant.

Le nombre des composants, indépendants des systèmes d'une espèce donnée est toujours le même, de quelque manière que l'on groupe en composants indépendants les corps simples qui forment le système de l'espèce considérée. On désigne par la lettre c le nombre des composants indépendants d'un système.

Dans le cas de l'eau liquide en présence de sa vapeur, on a :

$$\varphi = 2$$
$$c = 1$$

Si on met dans une enceinte du soufre octaédrique, du soufre prismatique et du soufre liquide, on a :

$$\varphi = 3$$
$$c = 1$$

Soit dans une enceinte, le mélange vu précédemment de chaux, de carbonate de calcium et d'anhydride carbonique, on a :

$$\varphi = 3$$
$$c = 2$$

A ce sujet Gibbs, dit qu'il n'est pas rare que le nombre des constituants immédiats qu'il est nécessaire de considérer comme indépendants, variable dans un corps, dépasse le nombre des constituants qui seraient suffisants pour exprimer sa composition élémentaire ; c'est le cas, par exemple, d'un mélange à la température ordinaire, de vapeur d'eau, d'hydrogène et d'oxygène. On explique ce fait par l'existence de trois sortes de molécules dans la masse gazeuse ; de molécules d'hydrogène, d'oxygène, et d'hydrogène et d'oxygène combinés. Dans d'autres cas, qui sont identiques en principe, on admet un grand nombre de molécules d'espèces différentes qui diffèrent de composition, et dont les relations mutuelles peuvent être plus compliquées.

Souvent on admet que les molécules diffèrent pour la quantité de matières qu'elles renferment, mais non par la nature de cette matière, ni par les proportions de ses éléments. Dans d'autres cas, il semble y avoir des molécules d'espèces différentes qui ne diffèrent ni par la quantité ni par la nature de la matière qu'elles renferment, mais seulement par la constitution intime de celle-ci.

Ce qui est essentiel, dans tous les cas, c'est qu'un certain nombre de quelque sorte de molécules soient équivalentes à quelque autre sorte de molécules par la nature et la quantité de matières dont elles sont collectivement composées ; qu'en outre, aucune des premières ne se transforme dans les dernières, ni inversement, au moins dans le système considéré. Néanmoins, la proportion de ces diverses molécules, la composition du système, son état thermodynamique, défini par la pression et la température ou deux autres variables convenablement choisies, peuvent changer, pourvu que ces changements se passent entre certaines limites.

D'après ce qui précède, un système peut être caractérisé par la relation existant entre ses phases et ses exposants indépendants ; on donne le nom de *liberté* ou de *variance* d'un système, à l'expression

$$l = c + 2 - \varphi$$

Toutes les fois qu'on a affaire à des phases différentes, la liberté du système définit son état d'équilibre : tous les systèmes qui ont une même liberté sont régis par une même loi. Nous allons voir les formes que prend la loi d'équilibre, suivant la valeur de cette liberté.

Loi des systèmes dont la liberté est égale à l'unité. — On dit d'un tel système qu'il est *univariant*.

A une température constante, le système n'est en équilibre qu'à une

pression constante, parfaitement déterminée, et qui dépend de cette température. On donne le nom de tension de transformation à la valeur de cette pression.

Quand la température croît, la pression croît aussi. Inversement, lorsqu'un système dont la liberté est égale à l'unité est en équilibre sous une certaine pression, incessamment il a une température constante, invariable, qui ne dépend que de cette pression ; si elle monte, t monte avec elle. On donne souvent à cette température le nom de *température* ou *point de transformation*, sous la pression considérée. Et l'on peut poser comme règle : à chaque température correspond une pression déterminée de transformation ; et à chaque pression correspond une certaine température de transformation.

La *tension de transformation* et la *température de transformation* ne dépendent pas du tout des masses des composants indépendants qui constituent le système ; et les masses de ces composants ne peuvent être déduites de la connaissance de ces deux grandeurs.

Comme exemple de système univariant, le cas de l'eau ou d'un liquide surmonté de sa vapeur, est le plus simple de tous.

Dans le cas de l'eau, vu plus haut, on a :

$$l = 1 + 2 - 2 = 1$$

Composants indépendants, $c = 1$.

Nombre de phases $\varphi = 2$.

Appliquons la loi : à chaque température correspond une certaine pression sous laquelle le système est en équilibre ; l'expérience montre, en effet, qu'à chaque température l'eau liquide est en équilibre avec sa vapeur quand celle-ci a sa tension maximum. Il est de même de tout autre liquide. Mettons dans une enceinte du benzène, on a :

$$\varphi = 2$$
$$c = 1$$
$$l = 1 + 2 - 2 = 1.$$

donc l'équilibre sera régi par une loi analogue à celle qui règle l'équilibre de l'eau, en présence de sa vapeur.

Enfermons du carbonate de calcium, de la chaux et de l'anhydride carbonique, dans un canon de fusil ; le calcul d'équilibre donne :

$$\varphi = 3 \qquad c = 2$$
$$l = 2 + 2 - 3 = 1.$$

On en conclut que la loi du phénomène est encore du même ordre, et que si on porte le système à une température suffisante pour qu'il y ait dissociation, à chaque température maintenue constante, correspond une pression constante.

On peut multiplier indéfiniment les exemples de ce cas : mettons en présence une solution saturée d'un sel soluble nous avons deux composants indépendants et deux phases, d'où une liberté égale à l'unité, donc pour une température déterminée la concentration et la tension de vapeur seront déterminées. On voit qu'elle généralité donne la notion de phases et de composés indépendants, à la loi d'équilibre.

Loi des systèmes à variance négative. — Quand la variance ou liberté d'un système, est plus petite que zéro, le système ne peut être en équilibre à aucune température ni sous aucune pression.

Prenons un mélange de deux soufres cristallisés, du soufre liquide et sa vapeur, et enfermons le tout dans une enceinte closes; l'équation du système est la suivante :

$$\varphi = 4$$
$$c = 1$$
$$l = 1 + 2 - 4 = -1.$$

Toutes les fois qu'on a des mélanges dont la variance est négative, on peut affirmer que l'équilibre est impossible et qu'une des phases doit disparaître.

Loi des systèmes à variance égale à zéro. — De tels systèmes portent le nom de systèmes invariants ; on dit, d'autre part, que le système est lié. Ceci revient à dire que le système correspondant ne peut être en équilibre que dans un seul cas, sous une pression déterminée, à une température déterminée. A ce moment la composition et la densité des phases sont déterminées, mais leur masse demeure entièrement variable.

Considérons une enceinte vide, et mettons-y de l'eau et de la glace d'eau ; l'équation du système est :

$$\varphi = 3$$
$$c = 1$$
$$l = 1 + 2 - 3 = 0.$$

Il n'existe pas une seule température et une seule pression où ce système puisse rester en équilibre. Si t et p changent, une des phases disparaît. Les constantes d'équilibre sont dans ce cas $t = 0^{0}0076$, $p = 4$ mm. 60

Un mélange à son point entecchtique, a aussi son degré de variance égal à zéro.

Loi des systèmes bivariants. — Ce sont les systèmes dont la liberté est égale à deux. De tels systèmes sont en équilibre à toutes températures et sous toutes pressions. Lorsque la pression et la température sont données, la densité et la composition de chaque phase se trouvent déterminées.

Considérons un sel solide au contact avec une solution saturée de sa propre substance.

On a : $$c = 2$$

et $$\varphi = 2$$

$$l = 2 + 2 - 2 = 2$$

Et, en effet, un tel système est en équilibre à toute température, et nous constatons bien que si la masse des composants est sans influence, la concentration de la solution saturée est parfaitement déterminée à chaque température. De même, considérons un mélange d'éther et d'eau qui sont réciproquement solubles l'un dans l'autre; dès que les solutions sont réciproquement saturées, elles se séparent ; nous nous trouvons en présence d'un système bivariant qui est constamment en équilibre avec lui-même.

Les systèmes bivariants ont un très grand rôle en mécanique chimique. C'est à leur étude que conduit la théorie de la liquéfaction des gaz, de la vaporisation, du mélange de deux liquides, de la solubilité des gaz, etc.

Loi des systèmes plurivariants. — On donne le nom de systèmes plurivariants à ceux dont la variance est au moins égale à 3 ; dans ce cas la théorie est beaucoup moins simple que dans le cas précédent ; il ne suffit plus ici de connaître la température et la pression ; il faut y joindre une troisième donnée qui dépend du système considéré, pour les systèmes trivariants ; deux données supplémentaires dans le cas des systèmes quadrivariants. L'étude de ces systèmes est assez complexe, et s'applique en particulier à l'étude des solutions renfermant plusieurs sels dissous simultanément ; nous n'entrerons pas dans le détail de ces cas spéciaux, et nous nous bornerons à terminer ce chapitre de la règle des phases, par quelques exemples d'applications dans le cas des systèmes *univariants* et *bivariants*.

Application des systèmes univariants. — Dans ce cas, le nombre de phases surpasse d'une unité celui des composants indé-

pendants. On peut avoir affaire à des systèmes divers tels que : un composant partagé en deux phases ; deux cómposants partagés en trois phases ; trois composants partagés en quatre phases. La loi est toujours la même : lorsqu'on a un système de variance, l'équilibre à une température donnée, correspond à une pression qui se fabrique elle-même ; mais si on a donné une pression, il faut modifier en conséquence la température, de façon à l'amener à correspondre à la pression choisie. C'est le cas d'un corps qui se dissout en solution saturée.

Les systèmes connus de variance égale à 1 sont nombreux. En voici les exemples les plus remarquables : un corps solide, qui se trouve en présence de sa propre vapeur; un corps qui se trouve à la fois à l'état solide et à l'état liquide ; un corps qui se trouve sous deux formes solides différentes (cas du soufre octaédrique et prismatique) ; cas d'un corps qui peut exister sous une forme polymère, au contact de cette forme ; cas d'un composant solide, et d'un composant gazeux en présence d'un composé solide ; cas d'un sel solide, de sa solution saturée en présence de sa propre vapeur; un mélange de deux liquides surmonté d'une vapeur simple ou mixte.

C'est là aussi le cas général des phénomènes de dissociation et des modifications allotropiques. Parmi les exemples rentrants dans ce cas, l'un des plus simples, est celui du carbonate de calcium se dissociant dans un espace clos, ce qui correspond à l'équation d'équilibre :

$$CaCO^3 \rightleftarrows CaO + CO^2.$$

La pression exercée par l'anhydride carbonique est une dépendante de t. Supposons que nous ayons un système en équilibre, à une température t, et sous une pression p ; si nous faisons croître t jusqu'en t', l'équilibre primitif sera rompu, et le carbonate de chaux cédera une partie de son gaz, de façon à élever la pression jusqu'en p' correspondant à la pression d'équilibre qui satisfait la température t.

Inversement, si, laissant t constant, on fait croître p par un moyen extérieur, la chaux absorbera de l'anhydride carbonique jusqu'au moment où la pression équilibre primitive sera rétablie.

De même, si on veut conserver le mélange à une pression donnée à l'avance p', on n'y pourra parvenir qu'en conservant au système une température t constante.

Dans un tel système, on peut de la température déduire la pression, ou de la pression déduire la température.

Ce qui précède peut être représenté à l'aide d'une courbe, qui porte le nom de courbe des tensions de transformation. Elle a l'allure géné-

rale de celle de la figure (192) d'une façon générale, tout système univariant peut être traduit graphiquement par une courbe analogue à celle-ci ; elle porte le nom de courbe des tensions de vapeur saturée, dans le cas particulier des vapeurs saturées, de courbe de fusion, etc.

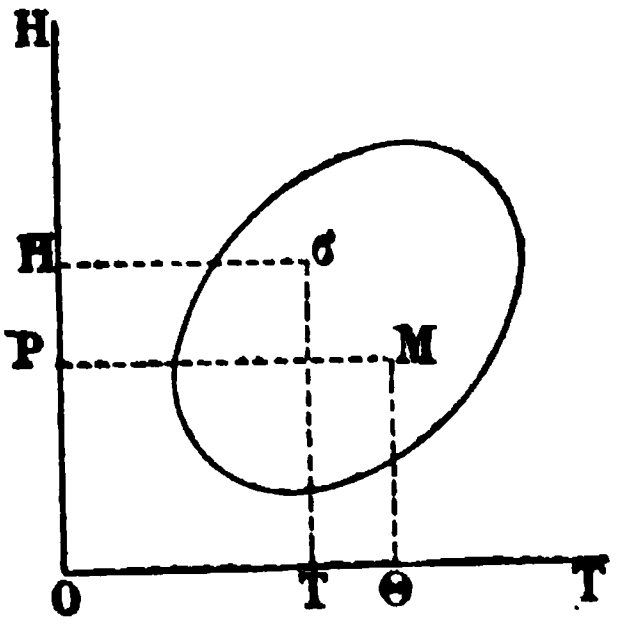


Fig. 192.

Dans l'application de ces courbes, il faut certaines précautions d'interprétation, sans quoi on risque de se voir conduire à des erreurs. Considérons le cas de la dissociation de l'oxyde de mercure.

$$HgO \rightleftarrows Hg + O$$

dans une enceinte close.

Nous nous trouvons ici en présence d'un seul composé indépendant, l'oxyde de mercure, et de deux phases, l'oxyde de mercure et le mélange gazeux d'oxygène et de vapeur de mercure ; le système est donc univariant :

$$l = 1 + 2 - 2.$$

On peut supposer qu'on introduise dans l'enceinte un des produits de la dissociation ; il n'y a plus équivalence ; on a deux composants indépendants ; le système est bivariant

$$l = 2 + 2 - 2$$

mais ici la connaissance de la température ne suffit pas à faire connaître la pression ; il n'y a pas de courbe de transformation. Au contraire, si on introduit un grand excès de mercure, on a deux composants indépendants ; le mercure liquide en excès et l'oxyde de mercure, et trois phases ; le système est univariant :

$$l = 2 + 2 - 3.$$

Ce système admet une courbe de transformation. Mais, H. Pellabon a montré que cette courbe et celle du premier système ne sont pas identiques. Ceci suffit à montrer combien il serait imprudent de parler des tensions de dissociation de l'oxyde de mercure, sans préciser le système qu'on envisage.

Des cas plus complexes que celui-ci peuvent encore se présenter : il existe des systèmes où il peut apparaître et disparaître des phases, ce

qui fait varier la liberté du système. Considérons le cas de la dissociation de l'oxyde de cuivre :

$$2CuO \rightleftarrows Cu^2O + O^2$$

on a :

$$c = 2 ; \varphi = 3$$
$$l = 2 + 2 - 3$$

Le système admet donc une courbe de tension de transformation. Ceci est vrai à condition qu'on ne dépasse pas une certaine température ; vers 1.200°, en effet l'oxyde CuO et l'oxyde Cu^2O, subissent la fusion, et forment une phase unique ; le système devient bivariant, il n'obéit plus aux lois très simples de la dissociation des systèmes univariants.

Usage de la dissociation à la caractérisation des composés définis. — L'une des conséquences immédiates qu'on a retirées des phénomènes de dissociation, et sur laquelle nous ne saurions passer sans dire un mot, est le fait de l'impossibilité pour les mélanges gazeux tels que l'hydrogène et l'oxygène, l'hydrogène et le chlore, etc., de se combiner complètement si la réaction a lieu dans un milieu imperméable à la chaleur ; car la chaleur dégagée par la première portion des gaz qui se combinent, hydrogène et oxygène par exemple ; élève en effet, la température du système, jusqu'au moment où les condensations respectives de la vapeur d'eau formée et de l'hydrogène et, de l'oxygène libre, correspondent à la loi d'équilibre, et à partir de ce moment la réaction s'arrête. Elle ne peut continuer que s'il y a déperdition continuelle de chaleur par conductibilité à l'extérieur ; et la température limite atteinte par le mélange en combustion, sera d'autant plus basse que cette déperdition sera plus rapide. La température d'une flamme dépend surtout de l'état d'équilibre qui tend à s'établir entre les composants et les composés, au fur et à mesure que leur température s'élève, celle-ci ne pouvant pas, en tout cas, dépasser la valeur qu'elle atteindrait en opérant la réaction dans une enceinte de même volume, imperméable à la chaleur. Cela permet de déterminer la température d'une flamme.

Dans un autre ordre d'idées, l'expérience montre que l'on n'observe de courbe de tension de transformation en accord avec la loi des phases, que pour les corps définis. On peut utiliser ces données comme criterium de la formation d'un composé défini, ce qui permet de trancher, dans certains cas, des questions litigieuses.

On sait, par exemple, qu'un morceau de charbon, d'abord chauffé

au rouge dans le vide, absorbe une grande quantité de gaz ammoniac. On s'est demandé quelle était la nature de cette absorption, et s'il y avait formation d'un corps défini, d'une combinaison, ou bien si tout le phénomène se borne à une simple *dissociation solide*.

Le système est évidemment formé de deux composants indépendants, le gaz et le carbone. Admettons la première hypothèse, et étudions la dissociation du système. Deux composants indépendants, trois phases, donc le système doit être univariant :

$$l = 2 + 2 - 3$$

et à chaque température doit correspondre une tension invariable du gaz ammoniac, soit qu'on fasse le vide dans l'appareil à dissociation, ou soit qu'on y comprime du gaz ammoniac.

Considérons, au contraire, l'hypothèse opposée : nous avons toujours deux composants indépendants, mais seulement deux phases :

$$l = 2 + 2 - 2$$

le système est bivariant ; ce qui nous montre que le système peut être en équilibre à une température T, pour une infinité de valeurs de la pression. Si l'on fait l'expérience, on constate qu'elle se conforme à ce cas ; donc l'ammoniac ne forme pas avec le charbon de composé défini.

Lois de Robin et de Moutier. — Ce cas est très général et peut être étendu à des réactions très nombreuses de la chimie. Cependant, l'existence d'une tension de dissociation, ne prouve pas toujours qu'on ait affaire à une combinaison définie, et il faut être très prudent dans l'application des déductions qu'on peut tirer de la loi dans certains cas spéciaux. G. Robin et Moutier ont donné séparément des règles qui permettent de décider dans ces cas complexes. L'importance de ces règles nous oblige à en dire un mot en passant.

Dans l'étude graphique des phénomènes de dissociation univariante, on donne le nom de point figuratif au point qui a, au moment de l'équilibre du système envisagé, pour absisses, la température, et pour ordonnée la pression correspondante à cet état d'équilibre ; ce point figuratif de l'état d'équilibre se trouve sur la courbe des tensions de ransformations.

La loi de G. Robin vise le cas où ce point figuratif, que nous venons de définir, n'est pas situé sur la courbe ; elle peut être énoncée sous la forme suivante : *Si le point figuratif est au-dessus de la courbe des*

tensions de transformation, toute transformation accomplie à la température considérée, et sous la pression considérée, est accompagnée d'une diminution de volume du système; l'inverse a lieu si le point figuratif se trouve au-dessous de la courbe des tensions de transformation.

La loi de MOUTIER prévoit la nature de la modification suivant la position relative du point figuratif; elle l'énonce ainsi : *Soit H une pression arbitrairement donnée, et θ le point de transformation sous cette pression. Si, sous la pression H, la température T a une valeur inférieure à θ, le point figuratif est à gauche de la courbe des tensions de transformation; dans ces conditions le système est le siège d'une certaine modification; accomplie sous la même pression H, et la température θ, cette modification dégagera de la chaleur.*

Si, sous la pression H, la température T a une valeur supérieure à θ, le point figuratif est à droite de la courbe des tensions de transformation; dans ces conditions, le système est le siège d'une modification; accomplie sous la même pression H, à la température θ. cette modification absorberait de la chaleur.

Ces deux lois sont très importantes, mais il ne faut pas perdre de vue qu'on rencontre souvent en mécanique chimique ce qu'on a appelé de faux *équilibres*, c'est-à-dire des systèmes qui ne donnent lieu à aucune modification et demeurent en équilibre, quoique la thermodynamique annonce que l'équilibre ne peut exister et qu'une modification de système doit intervenir. Tel est le cas d'un système demeurant en suspension.

On a déduit de la loi de MOUTIER un certain nombre de corollaires, qu'il est intéressant de connaître et dont nous donnons les énoncés :

I. *Sous une pression donnée, tout changement qui se produit en un système univariant, à une température inférieure au point de transformation, est accompagné d'un dégagement de chaleur; toute modification qui se produit à une température supérieure au point de transformation est accompagné d'une absorbtion de chaleur.*

II. *Imaginons qu'en un même système univariant, sous la même pression, mais à deux températures différentes, on observe deux réactions inverses l'une de l'autre; celle des deux réactions qui est accomplie à la température la moins élevée est exothermique, celle qui est accomplie à la température la plus élevée est endothermique.*

La loi de MOUTIER, combinée à celle de ROBIN, conduit à d'intéres-

sants résultats. Considérons un système univariant, tel celui qui représente la dissociation du carbonate de calcium, et un point M quelconque de la courbe des tensions de transformation de ce système, dont θ et P sont les coordonnées. Parmi les modifications par lesquelles on peut faire passer ce système, il en est qui, accouplées à la température θ et à la pression P, absorbent de la chaleur, et d'autres inverses de celles-ci, qui en dégagent. Considérons une telle modification ; nous dirons qu'une modification du système est dans le *premier cas* quand elle s'effectue avec *diminution de volume* ; elle est dans le *second cas* quand il y a *augmentation de volume*. Les conditions de variabilité sont telles qu'on peut admettre qu'elles s'effectuent sans aucun changement de signe. Ceci revient à dire, qu'il est toujours possible de trouver autour de M un espace suffisamment petit pour que, à la température T et à la pression H servant de coordonnées à un point quelconque σ de ce système, la modification envisagée s'effectue avec une mise en liberté de chaleur : dans le premier cas avec diminution de volume ; dans le second, avec une augmentation de volume.

Si on applique la règle de Moutier à ce cas, elle montre que la modification ne pourra se produire, dans les conditions de température et de pression considérées, que si le point σ est à gauche de la courbe des transformations.

Appliquons au contraire la règle de Robin, et nous trouvons que dans les conditions de température et de pression envisagées, il faut que la partie du domaine qui est à gauche de la courbe de transformation, soit en même temps, dans le premier cas, au-dessus de cette courbe, et dans le second cas, au-dessous.

D'où l'important théorème suivant :

Soit θ et P les coordonnées d'un point M de la courbe de transformation d'un système univariant ; prenons une modification de ce système qui dégage de la chaleur lorsqu'elle s'effectue à la température θ et à la pression P ; si cette modification est corrélative d'une diminution de volume, la courbe des tensions de transformation monte de gauche à droite au voisinage du point M (fig. 193); *elle descend au contraire de gauche à droite dans le cas où cette modification est envisagée d'une augmentation de volume du système* (fig. 194).

Si l'on applique cette règle au cas de la fusion et de la congélation des liquides, on trouve que lorsque la fusion est accompagnée d'une dilatation, le point de fusion s'élève en même temps que la pression supportée par le système ; inversement, lorsque la fusion est accompa-

gnée d'une contraction, le point de fusion est abaissé lorsque la pression s'élève.

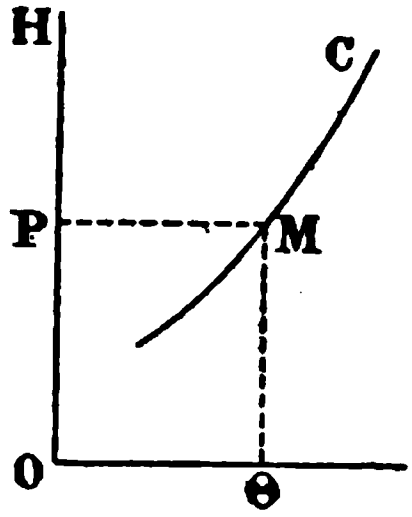


Fig. 193.

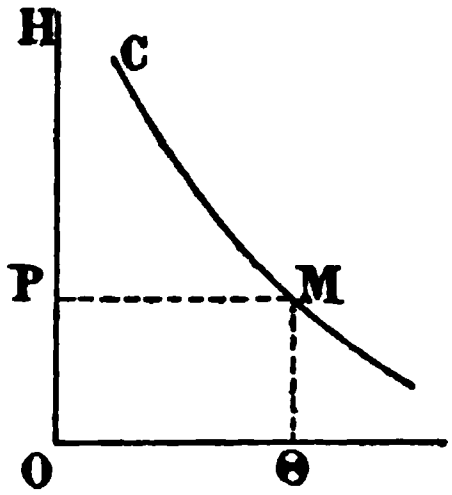


Fig. 194.

On peut démontrer, d'autre part, *qu'en tout système univariant, on peut imaginer deux sortes de modifications inverses l'une de l'autre qui chargent graduellement la masse de chacune des phases sans en altérer la composition*. Nous ne nous attarderons pas sur la démonstration de ce principe, et nous allons étudier immédiatement quelques formules thermodynamiques d'application intéressante.

On trouve en thermodynamique une égalité dite LOI DE CLAPEYRON ET DE CLAUSIUS, qui permet de trouver la tangente (fig. 195) M*t* en un point M de la courbe des tensions de transformation avec une parallèle menée en ce point avec l'axe des x, connaissant les coordonnées θ et P du point M.

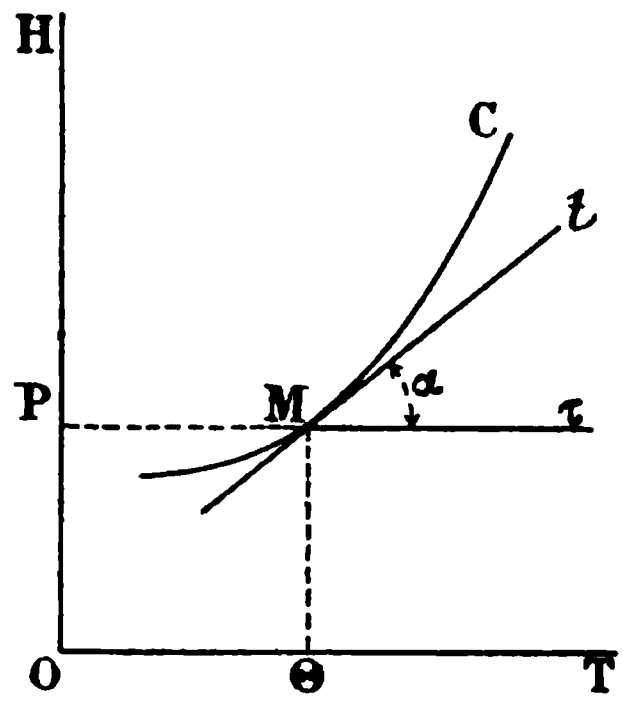


Fig. 195.

La quantité de chaleur Q que dégage un changement de masse des phases en lesquelles se pratique le système univariant envisagé, s'effectuent sans changement de composition de ces phases et la modification de volume U que provoque ce changement.

On a :

$$\operatorname{tg}\alpha = -\frac{EQ}{AU}$$

E étant l'équivalent mécanique de la chaleur.

Cette formule, déduite des travaux de SADI CARNOT, est d'accord

avec les déductions que nous avons tirées de la combinaison des lois de Moutier et Robin.

Son application à la vaporisation, à la variation du point de fusion avec la pression aux transformations allotropiques, et à la dissociation, conduit à d'intéressants résultats.

Représentation graphique des phases de Gibbs et des points d'origine.— On se sert souvent, pour représenter les phases des équilibres chimiques, d'une méthode graphique, montrant leur continuité à travers les changements d'états physiques, et leurs divergences à partir d'un point d'origine.

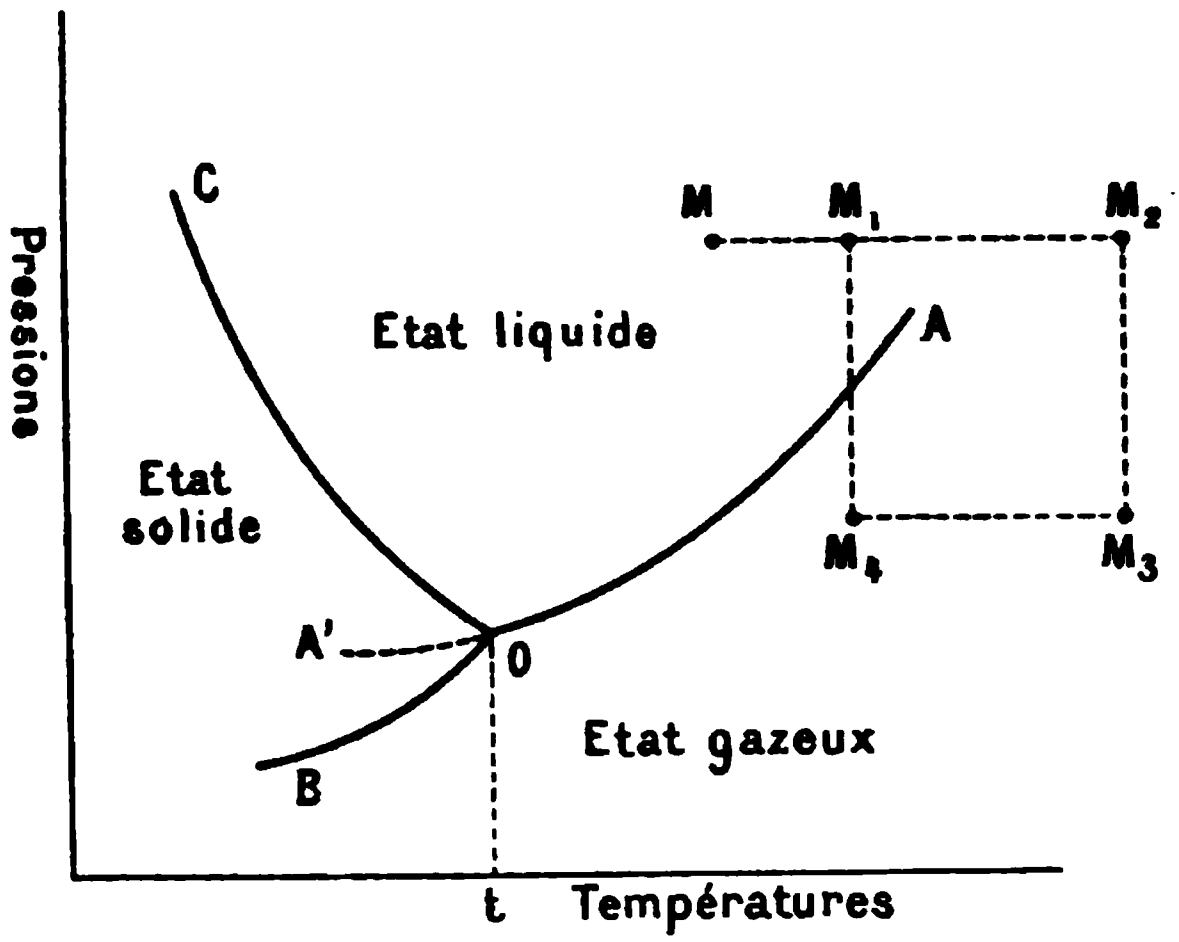


Fig. 196.

Considérons un système invariant formé d'un seul composant indépendant, sous trois phases distinctes, et appliquons-lui la loi des phases, tel que le serait un mélange d'eau liquide, de glace et de vapeur d'eau.

Il n'y a, nous le savons, qu'une seule température et une seule pression où ce système puisse être en équilibre ; et nous pouvons représenter graphiquement cet état d'équilibre par un point unique correspondant à la température T*u*, à la pression P d'équilibre.

Il est très évident, d'autre part, que ce point figuratif se trouve, à la fois, sur la courbe des tensions de fusion, sur la courbe des tensions de vapeurs saturées du liquide, et sur la courbe des tensions de vapeurs saturées du solide. Etant à la fois sur ces trois courbes dis-

tinctes, il est forcément à leur intersection. On lu donne lei nom de point triple.

Il est facile, d'après ce qui précède, de déterminer la disposition de ces trois courbes dans le plan de l'axe des coordonnées. L'étude expérimentale de la question a été faite avec un grand soin par différents expérimentateurs, entre autres par GERNEZ, YOUNG, TROOST, HAUTEFEUILLE, LEMOINE, etc.

D'après sa définition même, le point triple est un point de transition. En effet, à tout autre point des courbes ne peuvent plus coexister que deux phases, savoir :

Sur la courbe OA : l'eau et la vapeur d'eau ;
— OB : la glace et la vapeur d'eau ;
— OC : l'eau et la glace seuls.

Ces trois courbes divisent donc le plan du diagramme en trois régions distinctes.

Tout point de l'espace limité par AO et OB, correspond à la vapeur d'eau dont la température et la pression sont représentées par les abscisses et ordonnées correspondantes.

De même, tout point de l'espace limité par AO et OC, correspond à l'existence de l'eau, la région BO, OC correspond à l'état solide de l'eau ; l'état de glace seul y est stable.

La courbe OA sépare la région de l'état liquide de la région de l'état vapeur, mais la séparation n'est pas rigoureuse, car cette courbe est la courbe des tensions de vapeur ; or, il arrive un moment où les liquides n'émettent plus de vapeur. C'est au point critique que cet état est réalisé. A ce moment, il n'y a plus aucune distinction à faire entre l'état liquide et l'état gazeux qui se confondent. La courbe doit donc s'arrêter en ce point ; c'est ici le point A. On peut passer d'un point M, pris dans la région correspondant à l'état liquide, à un point N de la région de l'état gazeux, d'une infinité de manières.

Par exemple, en suivant l'une des deux voies MLM ou MPQN, il est facile de se rendre compte des phénomènes qu'on rencontrera en suivant l'une ou l'autre de ces deux voies.

En particulier, le chemin MPQN ne coupant pas la ligne OA, on n'observera aucun changement d'état brusque, et on passera insensiblement de l'état gazeux à l'état liquide.

De ce fait que les systèmes ne sont en équilibre stable que dans les régions que nous venons de limiter, il ne résulte pas que l'on ne puisse passer d'un système au système voisin sans changement d'état. Par exemple, l'eau peut exister dans la région BOC à l'état de surfusion.

La tension de vapeur de cette eau en surfusion est représentée par la courbe OA', elle est plus élevée que la courbe correspondant à la phase glace, car la tension de vapeur d'un liquide en suspension est plus élevée que la tension de vapeur du même corps à l'état solide. Ce qui revient à dire, que la tension de vapeur d'une phase stable est inférieure à la tension de vapeur d'une phase instable.

L'instabilité n'est ici que relative, et on peut conserver longtemps un liquide surfondu sans qu'il se solidifie, à moins qu'on n'y introduise une amorce constituée par un fragment de la phase solide.

On a donné le nom de phases *métastables* aux phases qui sont dans cet état d'équilibre instable, modifiable instantanément par le contact de la phase voisine.

Le fait que l'état *métastable* correspond à une tension de vapeur supérieure à celle de l'état stable, n'est pas fait pour nous surprendre, puisque cet état métastable tend toujours à passer vers l'état stable, et que sa vapeur, en se condensant, prend l'état stable. Une vapeur considérée aux pressions et aux températures correspondant à la ligne OA', est dans un état instable vis-à-vis de la phase glace.

Considérons, maintenant, une substance susceptible d'exister en plus de trois phases. Considérons, par exemple, le soufre ; nous savons qu'il peut exister sous deux formes solides : soufre octaédrique et soufre prismatique ; en outre, à l'état de liquide et de vapeur, soit en tout quatre phases distinctes. Le soufre, sous ses deux modifications cristallines, est bien distinct, puisqu'elles correspondent à des températures de fusion distinctes. L'une des modifications, le soufre octaédrique, étant seul stable à la température ordinaire, nous pouvons dire qu'à cette température le soufre prismatique est à l'état métastable. Au delà de 100 degrés, l'inverse se produit ; et c'est la forme prismatique qui devient stable, la forme octaédrique étant à l'état métastable. Nous avons vu qu'au cas des liquides et des solides, il existe une température, qui est le point de fusion, où l'état liquide et l'état solide sont en équilibre. On pourrait en déduire, par analogie, qu'il doit exister une température où les deux modifications cristallines du soufre sont en équilibre, et c'est ce qu'on a trouvé expérimentalement. A la température de 95°6, les deux formes sont en équilibre et peuvent coexister simultanément en toutes proportions. On a donné à cette température le nom de *température d'inversion ou de transition*. Au-dessous de cette température, le soufre prismatique se transforme graduellement en soufre octaédrique ; au-dessous, c'est l'inverse qui a lieu. Cette température d'inversion est en tout point

comparable à un point de fusion, avec cette différence, toutefois, que le soufre octaédrique peut être porté à une température supérieure à 95°6 sans changer de forme, et qu'il est possible d'étudier les propriétés du soufre octaédrique jusqu'à son point de fusion situé à 115°, quoique depuis la température de 95°6 il soit entré dans un état métastable, et se trouve en état d'être transformé en soufre prismatique stable. Le point d'inversion, tout comme le point de fusion, est affecté par une variation de pression, et dans le cas du soufre, un accroissement de la pression a pour effet d'élever la température d'inversion.

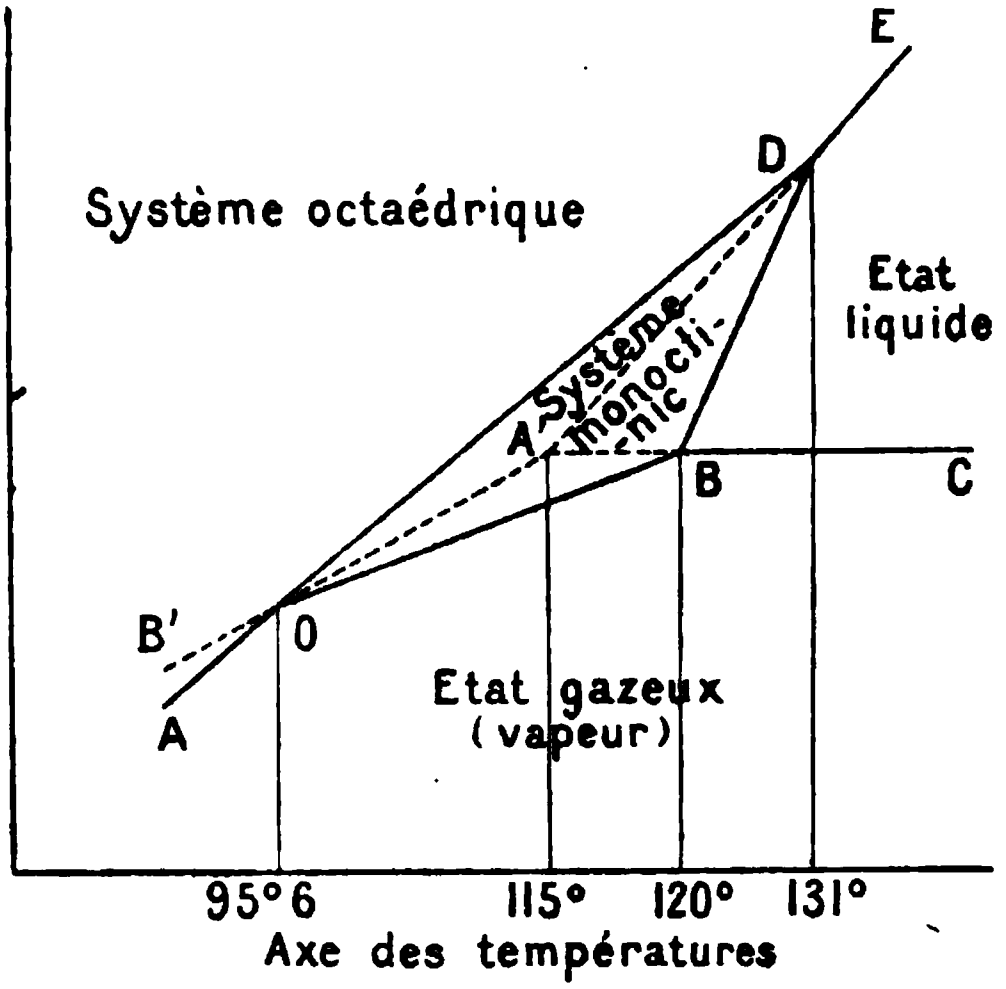


Fig. 197.

Le phénomène peut être traduit graphiquement, comme nous l'avons fait dans la figure 197. La courbe OB représente la courbe de tension de vapeur du soufre octaédrique ; OA la courbe des tensions de vapeur du soufre prismatique. Ces courbes de tension de vapeur ont un point commun, car nous avons vu qu'à une température donnée chacune des deux formes cristallines est également stable, et doit nécessairement avoir par définition la même tension de vapeur. Au-dessous de cette température, la tension de vapeur du soufre prismatique à l'état métastable doit être supérieure à celle du soufre octaédrique, la courbe figurative de cette tension de vapeur est OA' ; au-dessus de 95°6, le soufre octaédrique entre dans la phase métastable et pos-

sède, par conséquent, une tension de vapeur supérieure à celle du soufre prismatique ; c'est ce que représente la courbe OB′. La courbe OC est celle que suit le point d'inversion quand la pression varie, la température d'inversion s'élevant avec la pression. Le point O correspond au point triple O de la figure.

C'est, en effet, un point triple où trois phases distinctes sont en équilibre, à savoir, le soufre, sous la forme octaédrique et prismatique et sa vapeur. Les courbes OA, OB et OC divergent du point O, représentent, comme dans le cas précédent, les conditions d'équilibre entre deux de chacune de ces phases, et les courbes pointillées OA′ et OB′, l'état d'équilibre dans les régions métastables.

D'autre part, à 120°, nous sommes au point de fusion du soufre prismatique; par conséquent, nous devons également y rencontrer un point triple correspondant à un état d'équilibre entre trois phases distinctes : le soufre prismatique, le soufre liquide et le soufre en vapeur. Le point de fusion du soufre prismatique s'élève avec la pression. Au point A correspondant à la température de fusion du soufre prismatique. viennent se couper trois courbes ; AO qui représente les tensions de vapeur du soufre liquide, OA la tension de vapeur du soufre prismatique et AC l'influence de la pression sur le point de fusion du soufre prismatique. Or, cette courbe AC, se dirige dans le même sens que la courbe OC, représentant l'influence de la pression sur le point d'inversion. Ces deux courbes finissent par se rejoindre en un point C, correspondant à une température de 131. Ce point C est lui aussi un point triple, car, à la pression et à la température qu'il représente, trois phases distinctes peuvent coexister en équilibre ; savoir, le soufre octaédrique, le soufre prismatique et le soufre liquide. A une pression supérieure à celle qui correspond à ce point triple, l'existence du soufre prismatique est impossible.

Nous avons vu que le soufre octaédrique peut être chauffé au delà de son point d'inversion jusqu'à sa température de fusion 115°, le soufre octaédrique est à partir de sa température d'inversion à l'état métastable, et il en est de même du liquide résultant de sa fusion ; nous nous trouvons donc en présence d'un point triple dans la région métastable, représenté sur le diagramme figuratif par le point B′, situé à l'intersection de la courbe des tensions de vapeur OB et DA du soufre octaédrique et du soufre liquide. La courbe B′C, représente l'effet de la pression sur le point de fusion métastable B′, du soufre octaédrique ; cette courbe peut être prolongée en CE, représentant l'influence de la pression sur le point de fusion du soufre octaédrique, puisque, à

partir de ce point, il cesse de pouvoir se transformer en soufre prismatique.

On peut donc diviser le plan du diagramme comme suit :

Régions représentant des systèmes divariants :

BOCE, soufre octaédrique ;

ECAP, soufre liquide ;

BOAP, soufre en vapeur ;

OCA, soufre prismatique.

Courbes correspondant à des systèmes univariants :

BO (OB′), vapeur de soufre octaédrique ;

OA (OA′), vapeur de soufre prismatique ;

AD (AB′), vapeur de soufre liquide ;

OC, soufre octaédrique et prismatique ;

AC, soufre liquide et prismatique ;

CE (eB′), soufre liquide et octaédrique.

Points triples : systèmes invariants :

O, phases : soufre octaédrique, prismatique et en vapeur ;

A, phases : soufre prismatique, liquide et en vapeur ;

C, phases : soufre octaédrique, prismatique, liquide ;

B′, phases : soufre prismatique, liquide et en vapeur.

On voit que l'existence du soufre prismatique est limitée de toutes parts, et qu'il n'est stable qu'entre un faible espace de température et de pression correspondant à l'intervalle compris entre O et C.

On peut construire, pour un grand nombre d'autres espèces chimiques, des diagrammes analogues au précédent ; il suffit qu'elles soient capables d'exister sous plus d'une forme cristalline. Pour les corps qui ne cristallisent que dans un seul système, il n'existe qu'un seul point triple correspondant à un équilibre stable de trois phases.

Point quadruple. — Si on considère un système formé de deux composants indépendants susceptibles d'exister sous quatre phases, le système est univariant, et n'est en équilibre qu'à une température θ et à une pression P bien déterminées, et correspondant à un point T figuratif, correspondant aux coordonnées θ et P. Supposons qu'il soit possible d'exclure, successivement, une des quatre phases ; aux quatre systèmes univariants ainsi déterminés correspondent quatre courbes de tension de transformation et, forcément, ces courbes doivent passer au point P figuratif du système univariant primitif ; celui-ci est donc un *point quadruple*. On trouve de nombreux exemples de points quadruples dans l'étude des hydrates solides et des mélanges liquides. Il existe aussi des *points quintuples*.

V. — Vitesse des réactions

Jusqu'ici, nous n'avons attaché aucune importance à la vitesse avec laquelle s'effectuent les réactions, c'est-à-dire au temps qu'elles mettent à s'accomplir ; nous avons à voir maintenant l'influence de la masse active sur cette donnée nouvelle.

Il est nécessaire, à cet effet, de se rappeler, que les combinaisons résultent de chocs intermoléculaires qui s'exercent entre les substances susceptibles de réagir l'une sur l'autre. Or, il est évident que si l'on met dans une solution molécules égales de deux substances susceptibles de réagir l'une sur l'autre, il y aura, par seconde, un certain nombre de chocs intermoléculaires. Si l'on double le nombre de molécules de l'une des substances, le nombre des chances de rencontre sera aussi doublé, et la vitesse de la réaction, qui dépend de ces rencontres, sera deux fois plus grande que dans le premier cas. Si l'on vient à doubler dans le même espace le nombre de molécules de chacun des composants, il est évident que les chances de rencontre seront doublées de part et d'autre, et la vitesse de la réaction sera 2×2, soit quatre fois plus grande que dans le premier cas. Nous sommes donc conduits à admettre par ce simple raisonnement, *a priori*, que la vitesse doit être proportionnelle au produit des masses actives ; elle ira donc en décroissant à mesure que la réaction s'avancera.

Dans ce qui va suivre, nous étudierons la vitesse des réactions en groupant celles-ci en :

I. Réactions réversibles.

II. Réactions non réversibles.

I. Réactions réversibles. — Les phénomènes d'éthérification sont les premiers qui aient fourni des données exactes et importantes sur la valeur des réactions. Nous avons vu que ces éthérifications sont les réactions inverses des saponifications et qu'elles sont des réactions limitées. D'autre part, ces réactions sont simples à étudier. Il suffit de prendre des tubes scellés et de les remplir tous du mélange équimoléculaire de l'alcool et de l'acide choisi, fait à l'avance. On les ferme, et on les met dans un milieu à température constante. On compte zéro à partir du moment où l'on a établi la température de la réaction. Il suffit, à partir de ce moment, de retirer les tubes les uns après les autres, à intervalles égaux de temps, pour pouvoir suivre les progrès de la réaction, c'est-à-dire sa vitesse.

Une première constatation est relative à la lenteur de la réaction ;

elle est relative et varie avec la température et croît avec celle-ci. Si on mélange des équivalents égaux d'alcool et d'acide benzoïque on trouve expérimentalement qu'au bout de cinq heures à 200° il s'est formé 49 o/o de l'éther ; au bout de vingt heures, 66,3 o/o, et au bout de quarante-huit heures 66,5 o/o. Le mélange d'acide acétique et d'alcool donne, au bout d'un jour, à la température ordinaire, 1 o/o d'éther ; au bout de trois jours 2,6 o/o ; au bout de soixante-douze jours on a 26,1 o/o.

Une seconde constatation est relative à *l'influence des masses actives*. Supposons qu'au lieu de mélanger une molécule d'acide avec une molécule d'alcool, on fasse varier la proportion d'alcool en laissant celle de l'acide fixe et invariable ; la vitesse dépend encore des masses en présence ; on constate, en outre, que la limite de la réaction varie aussi comme le laisse prévoir ce que nous avons vu ailleurs.

Enfin, Mentchoulkine a montré que la vitesse d'éthérification varie suivant l'alcool considéré. Elle est maximum pour les alcools primaires, et minimum pour les alcools ternaires ; nous avons du reste traité le sujet ailleurs.

Loi de la vitesse d'éthérification. — Le raisonnement en est assez subtil. Supposons-nous placés dans le cas le plus simple, celui où l'on prend un mélange équimoléculaire d'acide et d'alcool à éthérifier, par exemple d'alcool éthylique et d'acide acétique. On part du temps zéro et à une température constante.

Au bout d'un temps θ, nous avons une certaine quantité de produit éthérifié. Il s'agit de bien mettre en évidence l'état de l'éthérification au temps θ ; au début, au temps zéro, on avait 1 molécule d'acide ; désignons par x la quantité d'éther formé au temps θ, et soit l l'éthérification au bout d'un temps infini. Ceci nous donne pour l'acide restant au temps θ, $1 - x$, et au temps infini, $1 - l$. Le raisonnement suivi par Berthelot et Pean de Saint-Gilles fut le suivant : quelle que soit la cause qui arrête l'éthérification, on peut dire que l'arrêt est dû à ce que les l molécules éthérifiées empêchent les $1 - l$ qui restent de s'éthérifier. Appliquons ce raisonnement au temps θ. Du moment que l empêchent l'éthérification de $1 - e$, 1 empêchera l'éthérification de $\frac{1 - e}{l}$ et x celle de $\left(\frac{1 - l}{e}\right)x$. Ce qui nous permet d'écrire le tableau suivant qui résume la discussion.

Vitesse d'éthérification

Temps	Mol. d'acide	Ethérifiée	Mol. inactives	Mol. actives
0	1	0	0	2
θ	$1 - x$	x	$\left(\frac{1-l}{e}\right)x$	$1 - \frac{x}{e}$
∞	$1 - e$	l	$i - l$	o

Pour déduire la vitesse, écrivons que la quantité qui s'éthérifie est proportionnelle à la masse active, soit dx la quantité qui s'éthérifie dans le temps infiniment court $d\theta$. Ecrivons que cette quantité est proportionnelle au produit de la masse active et au temps infiniment petit, on a :

$$dx = K\left(1 - \frac{x}{e}\right) d\theta.$$

Cette équation est facile à résoudre ; écrivons là, en effet, sous la forme suivante qui ne change rien à sa valeur :

$$dx = K\left(\frac{l - x}{l_2}\right) 2d\theta.$$

ou bien :

$$\frac{dx}{(l-x)2} = \frac{K}{l_2}\, d\theta$$

En intégrant cette égalité, nous obtenons :

$$\frac{1}{l-x} = \frac{K}{l_2}\,\theta + \text{constante}$$

il est facile de voir que la constante a ici la valeur $\frac{1}{e}$ d'où :

$$\frac{1}{l-x} = \frac{K}{e_2}\,\theta + \frac{1}{l}$$

Cette équation est dite équation de BERTHELOT ; on la met généralement sous la forme :

$$\left(1 - \frac{x}{e}\right)\left(1 + \frac{K}{e}\,\theta\right) = 1$$

C'est l'équation d'une hyperbole équilatère qu'il est facile de tracer.

Cette équation se vérifie expérimentalement assez exactement comme le montre le tableau suivant :

Ethérification par l'acide acétique

θ en heures	x trouvé	x calculé
5	30,6	31,1
9	40,2	41,3
15	47,7	47,5
32	56,3	55,8
60	60,6	59,1
150	64,0	65,0

II. Réactions non réversibles. — Nous les diviserons en trois groupes, savoir :

A) Réactions de 1er ordre : unimoléculaires ;

B) Réactions du 2e ordre : bimoléculaires ;

C) Réactions du 3e ordre : trimoléculaires et plurimoléculaires.

A. *Réactions unimoléculaires.* — On dit qu'une réaction est unimoléculaire lorsqu'une seule et unique molécule est attaquée par le phénomène. C'est notamment le cas de l'inversion du sucre de canne par les acides (et aussi peut-être par la sucrase). On dit que la vitesse est unimoléculaire, parce qu'on opère en milieu aqueux que la dilution est très grande et que, pratiquement, on peut considérer comme nulle la quantité d'eau qui disparaît.

Dans toutes nos opérations, nous supposerons que la température demeure constante.

Nous étudierons ce cas sur le sucre de canne ou saccharose. Déjà, à l'ébullition, le saccharose subit une inversion qui, quoique faible, est néanmoins manifeste. On l'accélère en ajoutant un peu d'acide, et on suit l'inversion au polarimètre. Comme précédemment, nous réserverons le nom de concentration au nombre de molécules existant dans le liquide étudié, et cela d'une manière générale.

On peut dresser ainsi un tableau qui renferme le temps évalué en minutes, puis le poids n de sucre disparu, et on constate qu'au fur et à mesure que le temps progresse la quantité de saccharose diminue.

Temps	x disparu
0	a
θ	$a - x$
∞	0

Soit a la concentration au début ; au bout du temps θ, il a disparu une certaine quantité x de sucre. Il en reste donc $a - x$; au bout d'un temps infini, il a disparu a de sucre, il en reste o.

Ecrivons que la vitesse de la réaction est proportionnelle à la concentration, c'est la loi fondamentale que nous avons vue, et raisonnons au temps θ.

Soit dx la quantité de sucre disparu pendant le temps infiniment petit $d\theta$, la vitesse est donc :

$$\frac{dx}{d\theta}$$

Ecrivons quelle est proportionnelle à la constante $(a - x)$:

$$\frac{dx}{d\theta} = \mathrm{K}\,(a - x).$$

On voit immédiatement que cela revient à écrire :

$$\text{vitesse} = \mathrm{K}\,(a - x).$$

C'est-à-dire, que la vitesse est d'autant plus grande que x est plus petit ou, en d'autres termes, que la vitesse diminue à mesure que la réaction s'avance.

Au début $x = 0$, donc c'est au début que la vitesse est la plus grande. A la fin où tout le sucre a disparu, a étant nulle, la vitesse devient égale à zéro.

Le travail effectif d'inversion est surtout fait au début et l'on a à ce moment :

$$\frac{dx}{a - x} = \mathrm{K}d\theta.$$

En prenant la différentielle du logarithme népérien on a :

$$-\mathrm{L}\,(a - x) = \mathrm{K}\theta + \text{constante}.$$

Fixons la valeur de cette constante.

La concordance la plus simple est au début : ou $\theta = 0$, et $x = 0$, nous avons alors :

$$-\log a = \text{const.}$$

et en portant cette valeur, nous avons :

$$-\mathrm{L}\,(a - x) = \mathrm{K}\theta - \mathrm{L}a,$$

ce que nous pouvons encore écrire sous la forme suivante :

$$\alpha \frac{a}{a-x} = K\theta.$$

Telle est l'équation de l'inversion du saccharose.

De cette équation, on tire la valeur de K :

$$K = \frac{1}{\theta} \log N \frac{a}{a-x}$$

K, qui est indépendant du temps et des concentrations, est la constante de la réaction.

Cette constante caractérise une réaction non réversible unimoléculaire. La valeur de cette constante dépend de la température.

Dans l'expression :

$$V = K(a-x)$$

la concentration est $(a-x)$, la vitesse est proportionnelle à K, la température influe donc sur K.

Ensuite K, dépend de la nature du milieu qui invertit : c'est l'eau qui invertit, mais l'eau toute seule invertit avec une très grande lenteur ; les meilleurs accélérateurs sont les acides. On invertit dans de l'eau acidulée et suivant l'acide, on a pour K des valeurs différentes.

Cette inversion du sucre permet de classer les acides ; on remarque, en effet, que plus l'acide est fort, plus la valeur de la constante K est grande ; et cette valeur de K permet même de mesurer et d'exprimer par un chiffre la force d'un acide.

On peut suivre la marche de l'inversion en s'appuyant sur la mesure du pouvoir rotatoire du mélange. Soit ρ, le pouvoir rotatoire spécifique du sucre de canne; ρ' celui du sucre inverti dans les mêmes conditions ; l la longueur du tube, et V le volume dans lequel on a dissous la quantité A de sucre ; on peut évaluer θ dans l'unité que l'on veut, on écrit que l'angle α lu au polarimètre, est égal à la somme algébrique des angles dus au sucre et au sucre inverti. On a théoriquement :

$$\alpha = \frac{\varphi l p}{V}$$

Pratiquement, dans le cas qui nous intéresse, nous avons :

$$\alpha = \rho l \frac{(A-x)}{V} + \frac{l' l K x}{V}$$

Au temps o on a un angle α dont la valeur est égale à :

$$\alpha_0 = \frac{\varphi l A}{V}$$

d'où l'on déduit :

$$\varphi l = \frac{\alpha_0}{A}$$

Au bout d'un temps infiniment grand l'angle de rotation est α_∞ et sa valeur est égale à :

$$\alpha_x = \varphi' \frac{l K A}{V}$$

d'où l'on déduit :

$$\frac{\varphi l K}{V} = \frac{\alpha_\infty}{A}$$

Ces deux volumes connus, on peut s'en servir pour calculer α suivant la formule :

$$\alpha = \frac{\alpha_0}{A}(A - x) + \frac{\alpha_\infty x}{A}$$

Or, pour résoudre le problème, il est nécessaire d'avoir : $\frac{A}{A - x}$.

On trouve facilement que :

$$\frac{A}{A - x} = \frac{\alpha_0'' - \alpha_\infty''}{\alpha'' - \alpha_\infty''}$$

L'expérience est donc excessivement simple. Il faut opérer à température constante avec tubes spéciaux. On trouve ainsi :

Temps en minutes		Constantes trouvées $K = \frac{1}{\theta} \log \frac{A}{A - x}$
0	46,72	0,00135
15	43,73	0,00134
30	41,00	133
45	38.23	134
60	35,77	136
75	33,23	135
90	30,75	137
105	28,23	137
120	26,00	
∞		

Le lendemain on trouve comme valeur de α_x — 18°,75 :

$$\alpha_0 = 46°,72$$
$$\alpha_\infty = 18°,75$$

$\alpha_0'' - \alpha_x''$ est une somme arithmétique.

Cette réaction du premier ordre est la plus simple de celles prévues en chimie.

Transformation de l'acide métaphosphorique en acide phosphorique. — Si l'on prend de l'acide métaphosphorique HPO^3 frais, et si on le dissout dans de l'eau, à la température de zéro degré, on constate qu'il se transforme lentement en acide phosphorique ordinaire : $HPO^3 + H^2O = H^3PO^4$. On peut suivre la réaction par des titrages de l'acidité en se basant sur les propriétés de la phtaléine et de l'hélian-tine. L'hélianthine est un indicateur qui n'indique que les acides forts, par suite un seul des ions acides de l'acide phosphorique qui peut être écrit pour cet indicateur $H + H^2PO^4$. L'hélianthine indique aussi l'hydrogène acide unique de l'acide métaphosphorique.

Si l'on titre à l'hélianthine de l'acide métaphosphorique dissous, on constate que le titre ne varie pas aussi longtemps qu'on abandonne la dissolution, parce que les deux acides sont monobasiques vis-à-vis de cet indicateur. Mais si l'on prend l'acidité à l'aide de la phtaléine, l'acide métaphosphorique est monoacide avec elle, et l'acide phospho-rique est biacide. Si donc on fait le titrage avec de la phtaléine au fur et à mesure de la transformation, on gagne de l'acidité. Pour suivre la transformation de l'acide métaphosphorique en acide phosphorique, il suffit donc de doser la phtaléine au début, puis aux différentes époques θ. Le gain en acidité n'est attribuable qu'à de l'acide phosphorique.

On peut connaître les quantités d'H^3PO^4 qui se forme ; on a aussi $A\alpha A - x$ au temps θ, d'où l'on déduit :

$$\frac{1}{\theta} \log \frac{A}{A - x} = CK$$

et par suite la vitesse :

$$\text{vitesse} = \text{const.} \times (A - x).$$

Il existe un grand nombre d'autres exemples de réactions du pre-mier ordre ; la réduction du permanganate de potasse par un grand excès d'acide oxalique conduit à une réaction du premier ordre. L'aci de dibromosuccinique $CO^2H \,.\, CHBr \,.\, CHBr \,.\, CO^2H$, en solution

aqueuse, se décompose en donnant petit à petit de l'acide bromhydrique et il se fait un corps à double liaison :

$$CO^2H.\ CBr = CH - CO^2H.$$

De même, l'acide chloracétique $CH^2Cl.\ CO^2H$, en solution aqueuse, fixe de l'eau et donne de l'acide glycollique.

L'eau de chlore abandonnée à la lumière se décompose en dégageant de l'oxygène et en donnant de l'acide chlorhydrique. C'est encore là une réaction du premier ordre.

En mesurant les gaz dégagés sous pression constante dans certaines réactions on peut constater l'ordre des réactions. Par exemple le toluène nitrososulfonique :

$$C^6H^3\begin{cases}CH^3\\SO^2\\NO\end{cases}$$

se décompose en présence de l'eau, en donnant de l'azote qui se dégage et de l'acide oxytoluénosulfonique :

$$2C^6H^3\begin{cases}CH^3\\SO^2\\NO\end{cases} + H^2O = 2C^6H^3\begin{cases}CH^3\\SO^3H\\OH\end{cases} + N^2$$

En recueillant l'azote à température et à pression constantes, on trouve :

Temps en minutes	Volume d'azote en cm^3	Constantes
10	81,5	0,0117
20	91,2	0,0117
30	120,7	0,0117
40	142,0	0,0117
∞	218 Cu^3 4	

Il suffit d'appliquer la formule connue :

$$\frac{1}{\theta}\ \log\frac{A}{A-x} = \text{Constante.}$$

On exprime A en azote dégagé.

Enfin, on peut opérer en mesurant la pression des gaz, la réaction s'effectuant dans une enceinte close.

On peut considérer comme exemple le cas de l'ammoniac. Préparons des ballons clos dans ce cas, et maintenons-les à 150°, le gaz se décompose suivant l'équation :

$$2NH^3 = 2N + 3H^2.$$

Si on empêche les gaz de se distendre, il y aura évidemment création d'une surpression. On constate que le manomètre indique des pressions croissantes.

Il est facile de résoudre, dans ces conditions, l'équation de la vitesse de réaction.

Saponification de l'acétate de méthyle. — Si l'on met de l'acétate de méthyle dans l'eau, on constate qu'à froid il ne subit aucune modification ; mais si on ajoute des corps qui invertissent le sucre de canne — les acides, par exemple — on obtient une saponification rapide de l'acétate de méthyle. On dit qu'on a affaire à une *catalyse*, et l'acide est ici le catalyseur.

L'opération se fait à le température de 25° par exemple ; on prend un petit ballon dans lequel on met 20 centimètres cubes d'acide chlorhydrique demi normal, et un centimètre cube d'acétate de méthyle.

On titre immédiatement au début sur 1 cm^3, puis à des intervalles de plus en plus éloignés.

Soit Ao le titre primitif A1, A2, A3..., les titres successifs correspondant aux temps θ_1, θ_2, $\theta 3$... et A le titre final ; on obtient facilement à l'aide des logarithmes décimaux, la formule :

$$K = \frac{1}{\theta} \log \frac{A - ao}{A - a3}.$$

De même que les corps qu'on ajoute au saccharose pour en achever l'inversion semblent ne prendre aucune part à l'action, sans qu'on puisse dire ce qu'ils font, il en est de même dans la catalyse, et l'acide qu'on ajoute semble n'avoir d'autre action que d'assister à l'opération.

Le phénomène de la catalyse, comme celui de l'inversion, n'est pas réversible. L'action de l'acide acétique sur l'alcool méthylique est pratiquement nulle en présence de beaucoup d'eau.

II. Réactions bimoléculaires. — On donne le nom de réactions bimoléculaires aux réactions non réversibles qui font varier la concentration de deux molécules. Il est bien évident, *à priori*, que dans ce cas la vitesse dépend du nombre de rencontres des deux molécules qui peuvent se produire dans l'unité de temps, c'est-à-dire que cette vitesse sera forcément proportionnelle à la concentration des corps réagissants.

Mettons en présence a molécules-grammes d'un corps A, et b molécules d'un corps B ; soit v le volume total du mélange après un temps θ, les quantités en présence sont $(a-x)(b-x)$; en rapportant la vitesse à l'unité de volume, on trouve :

$$\frac{dx}{d\theta} = K \frac{(a-x)(b-x)}{v}$$

soit :

$$K = \frac{v}{\theta(b-a)} \operatorname{Log} \frac{a(b-x)}{b(a-x)}.$$

Cet exemple peut être illustré par l'étude de la saponification de l'acétate d'éthyle par la soude caustique, en solution aqueuse, étude faite par VAN T'HOFF.

On peut aussi pour simplifier la mise en équation, rapporter toutes les données à une même unité de volume, soit par exemple au litre. Dans le cas de la saponification de l'acétate d'éthyle, soit a le nombre de molécules-grammes d'éther et b celui de soude ; soit au bout d'un temps θ, $(a-x)$ et $(b-x)$, les quantités respectives qui restent, non entrées en réaction. La vitesse est :

$$\frac{dx}{d\theta} = K(a-x)(b-x).$$

Ce qui par la suite des calculs, donne pour K, la valeur :

$$\text{Constante} = \frac{1}{\theta(b-a)} \operatorname{Log} \frac{a(b-x)}{b(a-x)}.$$

III. Réactions trimoléculaires. — L'une des plus intéressantes réactions appartenant à ce groupe, nous est fournie par l'action du chlorure stanneux sur le chlorure ferrique :

$$2FeCl^3 + SnCl^2 = 2FeCl^2 + SnCl^4.$$

Soit a le nombre égal de molécules des trois substances contenues dans V litres de mélange,

On peut écrire :

$$\frac{dx}{d\theta} \frac{1}{v} = K \left(\frac{a-x}{v}\right)^3$$

soit ;

$$\frac{dx}{d\theta} = K \frac{(a-x)^3}{v^3}.$$

Si pour simplifier on rapporte tout à la même unité de volume, on peut poser :

$$\frac{dx}{d\theta} = K\,(a-x)^3.$$

Ce qui nous donne pour K, la valeur :

$$\text{Constante} = \frac{x\,(2a-x)}{2a^2\,(a-x)^2} \cdot \frac{1}{\theta}.$$

Pour résoudre le cas général où n molécules distinctes interviennent dans une réaction il faut n équations ; ici le cas se complique beaucoup trop pour pouvoir être discuté même sommairement.

Phénomènes catalytiques

C'est Berzelius qui introduisit cette notion dans la chimie en 1836 ; il réunissait sous cette expression une série de réactions chimiques très variées parmi lesquelles on rangeait à cette époque, la saccharification de l'amidon par les acides ou par la *diastase* du malt ; la décomposition de l'eau oxygénée par la mousse de platine et par la fibrine fraîche ; l'action du platine sur le mélange d'oxygène et d'hydrogène, et enfin, la transformation de l'alcool éthylique en oxyde d'éthyle ou éther, par l'acide sulfurique et dans lesquels on voit la vitesse s'accélérer énormément par suite de la présence d'une trace infinitésimale d'une substance dite catalytique, sans que celle-ci subisse de transformation apparente.

On s'est demandé pendant longtemps, et on se demande encore dans bien des cas, quelle est la cause de ces actions. Elles sont caractérisées par ce fait que certaines substances ont la singulière propriété d'accélérer certaines réactions et même de les rendre possibles, lorsqu'elles ne le sont pas, sans paraître jouer aucun autre rôle dans la réaction elle-même.

Ces corps sont des catalyseurs ; Berzélius avait imaginé que cette propriété est le fait d'une force particulière, dite force catalytique, appartenant à certains corps, et apte, en vertu de ses affinités propres, à éveiller les affinités sommeillantes d'autres corps ; et déjà à cette époque, Berzélius affirmait que les substances catalytiques ne prennent aucune part à la réaction, et jouent un rôle analogue à celui de la chaleur.

On a longtemps considéré comme dues à des actions catalytiques les réactions où un corps jouant le rôle de substance catalytique, sert d'intermédiaire, de support passager, entre deux substances ; tel est le cas des oxydes de l'azote, dans les chambres de plomb des fabriques d'acide sulfurique.

Aujourd'hui, on tend à ne plus considérer comme étant des actions catalytiques réelles, celles où il y a formation de combinaison chimique intermédiaire, et on les a nommés des actions *pseudo-catalytiques*.

Nous signalerons comme appartenant à ce groupe de réactions, l'action que joue l'oxyde nitrique dans la fabrication de l'acide sulfurique des chambres ; celle de l'oxyde de cobalt dans la décomposition de l'hypochlorite de calcium avec dégagement d'oxygène ; l'action du chlorure d'aluminium dans la synthèse des carbures suivant la méthode de FRIEDEL et CRAFTS ; la transformation du glycol en aldéhyde, et l'action accélératrice des sels de fer et de cuivre, dans l'oxydation du phénol par le peroxyde d'hydrogène.

Le véritable caractère d'une substance catalytique réside tout entier dans la disproportion entre la quantité de catalyseur et la masse des corps transformés ; on a observé depuis longtemps, en effet, qu'il n'existe aucune proportion déterminée entre la quantité du catalyseur et la quantité des corps transformée. Souvent la réaction est même illimitée. ERNST a montré qu'une solution renfermant 1/25 de milligramme de platine, avait produit en quartorze jours la combinaison de 10 litres d'un mélange d'oxygène et d'hydrogène, et à la fin, la solution colloïdale était aussi active qu'au début. Cependant toutes les réactions catalytiques ne donnent pas lieu à des actions illimitées, et dans certains cas, le catalysateur ne se retrouve pas à la fin de la réaction, sous le même état qu'au début. C'est le cas, notamment, d'une lame de platine, qui, fraîchement calcinée et froide, est apte à produire la combinaison de l'oxygène et de l'hydrogène avec une certaine vitesse, mais dont les propriétés diminuent à mesure que la réaction se poursuit. Le nombre d'actions catalytiques appartenant à ce groupe est très grand.

La réaction réside soit en la production d'une combinaison stable et inactive entre l'agent catalysateur et les substances en présence, soit à l'établissement d'une limite d'équilibre due à la présence des produits de la réaction, ou à l'intervention d'un catalysateur nouveau dont l'action est inverse de la première, et qu'on a appelé, pour cette raison, un catalysateur négatif, par opposition aux autres, qui sont des catalysateurs positifs.

Un exemple typique de ces dernières actions nous est donné par l'action de l'acide iodhydrique sur l'acide bromique :

$$HBrO^3 + 6HI = HBr + 3H^2O + 3I^2.$$

Cette action est très fortement activée par la présence d'un acide, mais elle va constamment en se ralentissant, l'iode libérée agissant comme un catalysateur négatif.

Il est des cas où le catalysateur qui prend naissance est positif, et alors la réaction va en s'accélérant de plus en plus ; c'est le cas de la décomposition de la diocétamide par l'eau.

Le rôle des catalysateurs est simplement d'accélérer dans de très grandes limites la vitesse des réactions, mais lorsque celles-ci aboutissent à un équilibre, la présence du catalysateur ne change en rien la position de celui-ci. Le rôle du catalysateur n'est autre que celui d'une amorce. D'après l'hypothèse de Goldberg et Waage, que nous avons vue, ceci proviendrait de ce que l'agent catalysateur aurait une influence de même signe sur les deux réactions inverses, d'où résulte l'équilibre. Hautefeuille et Lemoine ont établi cette proposition dans le cas de l'acide iodhydrique : Turbaba a fait la même constatation en ce qui touche la transformation de l'aldéhyde formique en paraldéhyde ; Kœlichen en étudiant la polymérisation de l'acétone.

Oscar Lœw a proposé de diviser les vraies actions catalytiques en trois groupes :

1° Catalyses dues à des composés organiques labiles ;

2° Catalyses dues à des acides minéraux, à des alcalis et à certains sels ;

3° Catalyses provoquées par des métaux finement divisés.

Comme exemples appartenant au premier groupe, on peut citer la transformation du cyanogène en oxamide, par une solution diluée d'aldéhyde éthylique. Cette réaction a été d'abord observée par Liebig ; la transformation de la thiourée en isocyanate d'ammonium par une solution alcoolique de nitrite d'éthyle, réaction indiquée par Claus ; l'action jouée par l'éther acétique sur la combinaison de l'acide cyanhydrique et de l'acide chlorhydrique (Claisen et Mathews).

L'acide maléique transforme les cétazines en pyrazolines isomères avec dégagement de chaleur, tandis, que l'acide fumarique, isomère stéréochimique de l'acide maléique, ne peut accomplir cette tranfsormation qu'avec l'intermédiaire d'une température de 100°.

Il semble hors de doute que l'action des enzymes se rattache à ce groupe.

Au second groupe d'actions catalytiques appartient la transformation de l'acide maléique en l'acide fumarique, son isomère stéréochimique, sous l'influence d'un acide minéral :

$$\begin{matrix} CH - CO^2H \\ \| \\ CH - CO^2H \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} CO^2H - CH \\ \| \\ CH - CO^2H. \end{matrix}$$

De même la transformation de l'éther maléique en éther fumarique au contact de l'acide chlorhydrique à la température ordinaire (Skaup) ; de l'acide citraconique, en acide métaconique (Delisle-Frantz) :

$$\begin{matrix} CH^3 - C - CO^2H \\ \| \\ CH - C^2OH \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} CH^3 - C - CO^2H \\ \| \\ CO^2H - C \end{matrix}$$

de l'acide dihydrotéréphtalique en acide isomère symétrique, par une lessive alcaline de soude caustique ; de même la formation de paramidophénol, par la transposition de la phénylhydroxylamine (E. Bamberger) :

$$C^6H^5 - NHOH \rightarrow C^6H^4 \begin{matrix} NH^2 & 1 \\ OH & 4. \end{matrix}$$

Celle des composés paranitrosés en nitrosamines :

$$C^6H^5 - N \begin{matrix} CH^3 \\ NO \end{matrix} \rightarrow NO - C^6H^4 - NHCH^3$$

et enfin la transformation de l'acide oléïque en acide élaïdique, par l'acide nitreux :

$$\begin{matrix} C^{14}H^{29} - CH \\ \| \\ CH - CH^2 - CO^2H. \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} C^{14}H^{29} - CH \\ \| \\ CO^2H - CH^2 - CH \end{matrix}$$

méritent d'être signalées.

Au troisième groupe d'actions catalytiques, se rattache l'oxydation de l'hydrogène, de l'ammoniaque, de l'alcool et d'un très grand nombre d'autres composés, ayant donné naissance aujourd'hui à une véritable industrie, par le noir de platine ; par exemple, la combinaison de l'anhydride sulfureux sec, avec l'oxygène également sec, pour donner de l'anhydride sulfurique ; la combinaison de l'hydrogène avec l'acide cyanhydrique, pour former de la triméthylamine à 110° (Dabus) ; la transformation de l'acide nitrique et de l'hydrogène

en ammoniaque et en eau, toujours réalisée par le noir de platine ; la décomposition de l'eau oxygénée et la formation d'ozone (Mulder) ; il transforme aussi les composés azoamidés en eau, ammoniaque et oxyde nitreux (O. Lœw) ; les nitrosulfates en sulfates et acide nitreux (Pelouze). Enfin, le rhodium et l'iridium, excessivement divisés, transforment l'acide formique en anhydride carbonique et hydrogène (Deville et Debray).

La poudre de palladium oxyde l'acide hypophosphoreux, mettant en liberté de l'hydrogène (1), le cuivre, finement divisé, décompose rapidement l'aldéhyde formique en présence de soude caustique (2) avec libération d'hydrogène ; il décompose aussi les diazoïques en azote et dérivés benzéniques (3). La tournure de zinc à 100°, condense l'aldéhyde acétique en aldol et aldéhyde crotonique. Toutes ces actions de métaux finement divisés trouvent leur meilleure explication en admettant une modification des vibrations calorifiques, d'un ordre tel, qu'elles puissent aisément se transformer en énergie chimique. Avec le noir de platine cette modification va plus loin, par suite de l'existence sur celui-ci d'une couche dense d'oxygène autour de chaque particule métallique (4).

Influence des agents catalysateurs sur la loi de vitesse d'une réaction. — La présence d'un catalysateur modifie généralement complètement la courbe de vitesse d'une réaction, mais sans que cette modification soit en contradiction avec les lois de la chimie. Lorsqu'il y a catalyse par simple présence, l'ordre de la réaction n'est nullement changé.

Nous l'avons vu pour le cas de l'inversion du saccharose par une trace d'acide, réaction qui demeure du premier ordre. En effet, la constante d'inversion conserve une valeur constante :

$$K = \frac{1}{\theta} \log \frac{a}{a - x}$$

(1) Engel, *B. d. D. Chem. Gesell.*, 23, 1218 et 25, 1891, note.
(2) O. Lœw, *B. d. D. Chem. Gesell*, 20, 145.
(3) Gattermann, *C. R. de l'Ac. des sciences*, t. 110, p. 786.
(4) Le noir de platine peut absorber 800 fois son propre volume d'oxygène suivant Debereiner ; beaucoup moins, suivant Mond, Ramsay et Schields ; tout semble dépendre de l'origine de ce noir de platine, mais ceci seul ne suffit pas à expliquer son pouvoir oxydant, car l'oxygène comprimé seul n'a aucune activité chimique autre. Cependant la compression amène la combinaison de l'oxygène et de l'hydrogène, et l'on sait fort bien que la compression des gaz équivaut à un rapprochement de leurs molécules mutuelles et que ce rapprochement peut provoquer des combinaisons. O. Lœw. *B. d. Deutsch. Chem. Gesell.*, 23, 290 et 677.

pendant toute la durée de l'opération, quelle que soit la concentration. Breding a montré que dans l'action des métaux colloïdaux, l'ordre de la réaction n'est jamais troublé. Dans certains cas, cependant — cas d'autocatalyse — nous nous trouvons en présence de produits d'une réaction jouant différents rôles dans celle-ci. Dans le cas d'une action du premier ordre, dont la vitesse, au moment θ, est représentée par :

$$\frac{dx}{d\theta} = K\,(a - x) \tag{1}$$

si les produits de la réaction exercent une action catalytique sur la réaction, celle-ci sera proportionnelle à leur puissance n et à la concentration du corps à transformer, et la vitesse de la réaction devra être modifiée par l'introduction d'un nouveau facteur, et deviendra :

$$\frac{dx}{d\theta} = K\,(a-x) + K,\, x^n\,(a-x) \tag{2}$$

n étant généralement égal à l'unité cette expression peut être simplifiés et prendre la forme :

$$\frac{dx}{d\theta} = K\,(a - x) + K,\, x(a-x).$$

de telle sorte qu'en intégrant et en déterminant la constante d'intégration pour $x = o$, et $t = \theta$, et en appelant e l'expression $\frac{aK,}{K}$, on obtient :

$$K\,(1 + e) = \frac{1}{A}\ \text{Log}\ \frac{a + ex}{a - x.} \tag{3}$$

Dans le cas de la formation d'un produit intermédiaire, si la substance catalytique se combine intégralement avant de servir d'intermédiaire, la vitesse de la réaction est forcément proportionnelle à la quantité du catalysateur présent et comme cette quantité est constante : on peut écrire :

$$\frac{dx}{d\theta} = K$$

Traduite graphiquement, la courbe est une droite ; c'est le cas des auto-oxydations par formation d'oxydes instables. On conçoit que quand la quantité de corps est devenue inférieure à la quantité du catalysateur, la vitesse change et s'effectue suivant une courbe logarithmique.

Si la substance catalytique forme un produit intermédiaire mais en subissant, dans cette action, l'influence d'un état d'équilibre que nous pouvons représenter comme suit, en appelant A le corps à transformer, M le produit intermédiaire et C le produit final :

$$(4) \qquad A + \text{catalysateur} \rightleftarrows M = C.$$

l'opération se complique un peu. On peut déduire, cependant, de la première partie de l'équation, en appelant b la masse totale du catalysateur ; $a - x$ la quantité du corps A au moment ϑ ; m la quantité du produit intermédiaire, M ; existant à l'instant θ ; et $(b, -m)$ la quantité de catalysateur libre, l'égalité :

$$(a - x)(b - m) = \mathrm{K}m.$$

soit :

$$m = \frac{b(a - x)}{\mathrm{K} + a - x}$$

d'après la loi des masses la vitesse de la réaction dépend de m et l'on a :

$$\frac{dx}{d\theta} = \frac{\mathrm{K}.\ b.\ (a - x)}{\mathrm{K} + a - x}$$

d'où nous pouvons déduire, pour expression de la vitesse :

$$(5) \qquad \mathrm{K}.\ b\theta = \mathrm{K} \log \frac{a}{a - x} + x.$$

Ce cas a été jusqu'ici très peu étudié ; il paraît cependant devoir être fertile en résultats pratiques, car il correspond à ce qui se passe dans un grand nombre de réactions dont le mécanisme est encore ignoré.

Un autre cas très intéressant, est celui où le catalysateur agit par combinaison intermédiaire se produisant très lentement.

Pour bien faire comprendre ce cas, considérons ce qui se passe quand on fait agir du bisulfate de potasse sur de l'acide phosphoreux :

$$H^3PO^3 + K^2S^2O^8 + H^2O = K^2SO^4 + H^3SO^4 + H^3PO^4.$$

En réalité c'est une action du second ordre mais elle marche très lentement ; nous pouvons l'accélérer en nous servant d'un catalysateur, et comme substance répondant à ces conditions nous pouvons

prendre de l'acide iodhydrique. FEDERLIN, qui a étudié de très près cette réaction, a montré qu'il y d'abord mise en liberté d'iode :

$$(6) \qquad K^2S^2O^8 + 2HI = K^2SO^4 + H^2SO^4 + I^2.$$

puis ensuite, que l'iode ainsi libéré, oxyde l'acide phosphoreux :

$$(7) \qquad H^3PO^3 + I^2 + H^2O = H^3PO^4 + 2HI.$$

On voit donc que l'acide iodhydrique sert simplement ici d'intermédiaire, et se retrouve à la fin de la réaction. En effet, additionnons les deux membres des deux dernières équations en éliminant les termes communs tout semble se passer comme si l'acide iodhydrique n'avait joué aucun rôle dans la réaction :

$$H^3PO^3 + K^2S^2O^8 + H^2O + {}^2\mathbf{HI} = K^2SO^4 + H^2SO^4 + H^3PO^4 + \mathbf{2HI}.$$

Les deux réactions (6) et (7), où l'iode intervient, s'effectuent avec une vitesse parfaitement mesurable, et elles sont du second ordre ; si on applique la loi de l'action de masse à chacune de ces réactions, on arrive à une formule compliquée, qui exprime la vitesse de transformation du persulfate et de l'acide phosphoreux, et cette formule ne correspond pas du tout à ce qu'elle serait si la réaction était réellement du second ordre. Ceci montre bien que le catalysateur intervient en donnant des combisons intermédiaires.

Nous verrons ailleurs à quelles importantes déductions nous conduisent ces quelques lois (Actions diastasiques).

Remarques. — Les phénomènes catalytiques sont très utilisés depuis quelques années dans l'industrie, et à ce point de vue, l'une des substances les plus employées est le platine pulvérulent ou l'amiante platinée, très en usage dans l'industrie de l'acide sulfurique.

Actuellement on recherche souvent les catalysateurs sur le sucre de canne et l'acétate de méthyle. Il suffit avec le premier de polariser, et de titrer avec le second. C'est à l'aide de ces deux corps, qu'on a mis en évidence les propriétés catalytiques de l'ion hydrogène. La catalyse de l'acétate de méthyle et du sucre de canne, que nous avons étudiées sont dues à la présence de l'ion hydrogène des acides.

On peut compter les ions d'hydrogène libres d'un acide par un procédé électro-chimique, car le titrage de l'acidité à l'aide d'une base ne donne rien. Titrons, par exemple, de l'acide acétique et de l'acide chlorhydrique, en utilisant la phtaléine comme indicateur.

On trouve le même résultat dans les deux cas, et cependant l'acide

acétique est un acide faible, et l'acide chlorhydrique un acide puissant, au point de vue catalytique.

Les procédés électro-chimiques permettent de compter le nombre d'ions d'hydrogène libre d'un acide. Considérons des solutions $\frac{N}{10}$ d'acide chlorhydrique, acétique et sulfurique. Au point de vue de la conductibilité ; ces trois acides sont différents. L'expérience montre que l'acide chlorhydrique est le plus fort, et qu'il a 98 o/o de ions H de libres ; que l'acide sulfurique n'en a que 75 o/o; et l'acide acétique seulement 1 o/o.

Prenons du saccharose ; mettons-le dans des solutions $\frac{N}{10}$ de ces trois acides ; on constate que dans les trois cas, la réaction est du premier ordre, mais on a trois constantes différentes K_1, K_2, K_3.

Dans les mêmes conditions, toutes choses identiques, si on réprend avec de l'acétate de méthyle, on trouve des constantes :

$$K_1^E, K_2^E, K_3^E.$$

Ces constantes sont proportionnelles. Mieux que cela, si on classe les acides, on trouve que le classement est le même avec le sucre de canne ou l'acétate de méthyle, ou bien si on opère par conductibilité.

L'ion hydrogène est un catalyseur très simple, et en même temps l'un des catalyseurs les plus remarquables.

Ceci nous explique pourquoi beaucoup de réactions s'accélèrent en milieu acide et nous explique, aussi, quelle est l'influence que peut exercer sur une réaction, la présence d'un acide mis en liberté par le jeu même de la réaction.

Comment agissent ces ions H ? On l'ignore. Ils agissent, voilà tout ce que l'on sait.

Il est à remarquer que l'ion (OH) des bases jouit aussi des mêmes propriétés.

CHAPITRE XVI

PHÉNOMÈNES ÉLECTROLYTIQUES

L'expérience montre que lorsqu'on réunit par un fil métallique conducteur les deux pôles d'une source d'électricité quelconque, le lfi se trouve parcouru par un courant électrique ; et ce courant, l'expérience montre encore, qu'il est capable d'un certain travail; ce qui revient à dire qu'il représente une certaine force.

L'industrie met à profit les diverses manifestations de cette force, pour l'accomplissement de travaux très divers ; et, à l'aide d'appareils de transformation dont l'étude n'est pas de notre domaine, sauf en ce qui touche à ce que nous appellerons l'industrie *électro-chimique*, c'est-à-dire l'application de ce courant à la chimie industrielle.

Ce sont précisément les principes scientifiques qui sont à la base du travail électro-chimique, que nous nous proposons d'étudier ici avec tous les détails nécessaires pour leur compréhension rigoureuse.

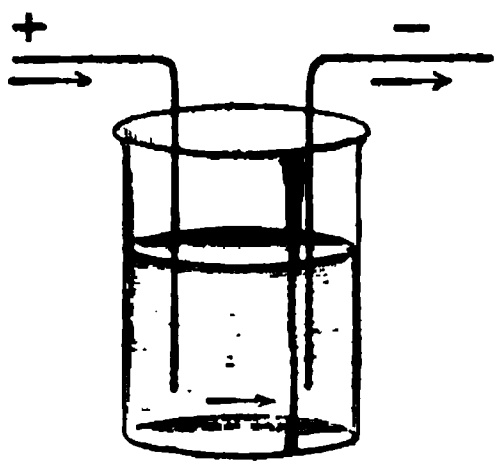


Fig. 198.

Si l'on plonge dans un vase renfermant un liquide conducteur, tel que l'eau acidulée par de l'acide sulfurique, les deux extrémités des fils réunis aux deux pôles d'une source génératrice de courant électrique ; le courant continue bien à parcourir le circuit, ainsi qu'il est facile de s'en rendre compte à l'aide d'un appareil de mesure quelconque, placé dans le circuit, mais il se trouve accompagné, dans le liquide, d'un phénomène d'ordre chimique, en l'espèce, la décomposition de l'eau acidulée en ses éléments constituants gazeux, l'oxygène et l'hydrogène.

Une analyse plus attentive du phénomène montre, en effet, qu'il se dégage de l'oxygène autour de l'un des fils, et de l'hydrogène autour de l'autre ; mais, en même temps, on constate qu'il y a *concentration* de l'acide sulfurique autour du fil où se dégage l'hydrogène.

Cette expérience préliminaire met en évidence que, quoique conduisant le courant, le liquide ne s'est pas comporté comme le fil métallique du début ; alors que ce dernier n'éprouvait, au passage du courant, aucune modification durable, dans le cas du liquide, nous constatons une décomposition d'ordre chimique, et un transport de matière.

Nous sommes donc conduits à faire une distinction très nette entre les deux genres de conducteurs du courant; les premiers sont connus, ce sont les conducteurs ordinaires, dits aussi du premier ordre ; les seconds portent le nom d'*électrolytes* et ce sont ceux dont l'étude nous intéresse seule. Les phénomènes de décomposition des corps sous l'influence du courant électrique, et telle que nous venons de la voir dans le cas de l'eau acidulée, ont reçu le nom de *décomposition électrolytique* ou *d'électrolyse*.

Avant d'aller plus loin, il est bon d'insister encore sur la différenc qui existe entre les conducteurs du premier groupe et les éleecrolytes.

Dans le cas du fil métallique, le seul travail effectué par le passage du courant se traduit par un dégagement de chaleur, dont la valeur en grandes calories est donnée par la loi de Joule. D'autre part, le fil conducteur obéit rigoureusement à la loi d'Ohm, et l'expérience montre, en outre, que sa conductibilité électrique décroît quand la température s'élève. Dans le cas des liquides, au contraire, le passage du courant se traduit par un travail chimique qui consomme de l'énergie ; et, d'autre part, la conductibilité des électrolytes varie avec la température, dans le même sens et proportionnellement à la variation de température. La conductibilité Ct à t^o peut s'exprimer en fonctions de la conductibilité Co à o^o, par une relation de la forme $Ct = Co\,(1 + \alpha\, t)$, dans laquelle la valeur de la constante α est très sensiblement de 0,0199. Ceci revient à dire, que la résistance des électrolytes diminue quand la température s'élève ; nous rappelons, en effet, simplement pour mémoire, que Ct et Co, peuvent être remplacés par leur inverse $\frac{1}{Rt}$ et $\frac{1}{Ro}$ et l'expression $Ct = Co\,(1 + \alpha t)$ par $Rt = Ro\,(1 + \alpha t)$.

Nous étudierons cette question plus en détail un peu plus loin, quand nous examinerons la constitution intime des électrolytes.

Quant à la loi d'Ohm, nous verrons que si elle reste vraie en principe, son application demande quelques précautions par suite de ce fait, que la somme d'énergie W apportée par le courant, se partage en deux parties, dont l'une est utilisée à contre-balancer certains phénomènes dits de polarisation, que nous verrons plus loin, et dont l'autre sert à vaincre

la résistance de l'électrolyte et se transforme en chaleur dans celui-ci. Soit donc V et V′ ces deux parties. L'énergie totale W est égale à la somme de ces deux parties, on a :

$$W = V + V'$$

soit E la différence de potentiel à l'entrée et à la sortie de l'électrolyte, et e la force électromotrice nécessaire à contre-balancer les phénomènes de polarisation ; l'énergie totale devient :

$$W = \frac{eIT + RI^2T}{gj}$$

ce qu'on peut encore écrire :

$$E = e + RI.$$

C'est là ce qu'on appelle la formule de régime d'un électrolyte.

C'est le physicien Paets de Troostwyk qui, en 1772, constata le premier que le passage du courant électrique à travers un liquide en amène la décomposition ; mais l'expérience qu'il fit à cette époque n'attira guère l'attention des savants, et fut vite oubliée. Un événement bien plus considérable devait bientôt, cependant, ramener l'attention des physiciens et des chimistes sur ces remarquables phénomènes : au

Fig. 199. — Cuve électrolytique industrielle.

début du siècle dernier, vers 1800, Carlisle et Nicholson réalisèrent la décomposition électrolytique de l'eau acidulée au moyen du courant de la pile Volta. L'appareil utilisé dans ces recherches est décrit aux premières pages de tous les traités de chimie ; il sert encore dans les cours comme appareil de démonstration, pour l'analyse de l'eau quoi-

que, au fond, ce phénomène ait une signification autre. A partir de ce moment, les expériences se multiplient et se succèdent avec une extraordinaire rapidité, en donnant des résultats non moins surprenants.

C'est HUMPHREY DAVY découvrant les métaux alcalins et alcalino-terreux, de 1805 à 1811, puis les travaux de GROTTUS ; la découverte de l'aluminium et du magnésium, de la galvanoplastie par JACOBI, en 1836, suivie des travaux de POUILLET, de DANIELL, de BUNZEN, de FARADAY, etc.

Définitions préliminaires.— Nous venons de voir qu'on donne le nom d'*électrolyse* aux phénomènes de décomposition qui accompagnent toujours le passage du courant à travers certains composés chimiques dits *électrolytes*, et qui doivent, pour être conducteurs de l'électricité, se présenter sous un état suffisant de *fluidité*.

Avant d'aller plus loin, il est nécessaire de poser quelques définitions.

L'appareil dans lequel se passe le phénomène de l'*électrolyse* et qui renferme l'*électrolyte*, prend le nom de *voltamètre*, de cuve ou d'appareil électrolytique, de *cellule* ; et dans des circonstances toutes particulières, notamment quand on opère sur des substances fondues et à haute température, de four *électrique* ; les conducteurs qui servent à l'amenée et à la sortie du courant, sont les *électrodes*. On désigne l'électrode par où entre le courant, sous le nom d'électrode positive ou d'*anode* et celle par où il sort, sous le nom d'électrode négative, ou de *cathode*.

Ces électrodes sont généralement constituées soit par un métal inattaquable par les produits de l'électrolyse, et bon conducteur de l'électricité ; soit en charbon particulier et bon conducteur ; elles se présentent sous les formes les plus diverses : fils, barres, lames.

Il est généralement nécessaire de pouvoir déterminer leur surface, avec exactitude, afin de pouvoir rapporter les réactions électrolytiques à la densité du courant ; c'est-à-dire, à l'intensité en ampères, par décimètre ou centimètre carrés.

On donne le nom de *système électrique* à tout circuit isolé, traversé par un courant électrique ; et de *système électrolytique* à toute partie du circuit renfermant un électrolyte, c'est-à-dire un composé chimique capable, en entrant en réaction, d'engendrer une force électromotrice, ou une force contre-électromotrice, c'est-à-dire qui correspond à une chute de potentiel. Nous verrons un peu plus loin, les lois qui régissent les électrolyses, et nous en ferons l'étude complète ; ce qui nous

importe, avant tout, c'est de bien définir ce qu'on entend par *électrolyte* et ce qu'il peut être.

Nature des électrolytes. — Dès qu'on s'est attaché à l'étude des électrolyses, l'expérience a tout de suite mis en évidence que les corps purs ne sont pas conducteurs, exception faite pour les sels métalliques à l'état de fusion ignée. Le chlorure de sodium fondu, conduit le courant électrique avec facilité, et se trouve décomposé en ses éléments constituants, pendant le passage de celui-ci ; c'est même là un procédé de préparation industrielle du chlore et du sodium. Ce fait est général, et un grand nombre d'autres sels fondus sont utilisés en *électro-métallurgie*. branche spéciale de la métallurgie chimique, où l'on utilise les décompositions provoquées par le passage du courant à travers un électrolyte convenablement choisi, pour préparer industriellement certains éléments.

Les corps en fusion mis à part, les corps purs ne sont jamais conducteurs, et l'on trouve dans cette proposition un critérium de l'état de pureté. L'eau rigoureusement pure, c'est-à-dire privée de toute trace de matières étrangères, s'opposerait d'une façon absolue au passage du organiques, on peut donc dire sans rien préjuger de leur mode d'action courant. Cette eau idéale ne saurait s'obtenir par suite de l'énorme tendance qu'a l'eau à dissoudre les gaz qui sont à son contact et en particulier l'acide carbonique, et aussi par suite de la difficulté qu'on a pratiquement, à trouver des vases ne cédant rien de leur propre substance à l'eau elle-même. De l'eau, distillée avec les précautions les plus minutieuses dans des appareils spéciaux, reste très légèrement conductrice.

Les acides anhydres, tels que l'acide chlorhydrique gazeux et sec liquéfiés, ou les anhydrides d'acides liquides, ne se laissent pas traverser par le courant ; mais le mélange de l'eau non conductrice et de l'acide également mauvais conducteur, donne un ensemble très bon conducteur.

La conductivité n'est donc pas une propriété propre à l'un ou à l'autre des deux constituants, mais *elle appartient à la solution aqueuse des deux*. Ce point de vue est très important, et il est essentiel de ne pas le perdre de vue.

Tous les solvants ne sont pas propres à devenir des électrolytes quand on y dissout une substance qui est électrolyte dans un autre. C'est ainsi que le chloroforme, qui seul, est impropre à conduire le courant, l'est également quand on y dissout de l'acide chlorhydrique, ou une substance saline qui y soit soluble ; il en est de même pour un

grand nombre d'autres solvants organiques, l'éther, la benzine, le chlorure de carbone, le sulfure de carbone ; on voit donc que la nature du solvant joue un grand rôle sur la conductibilité de la solution finale. Un corps qui, quand on le dissout dans l'eau, donne une solution conductrice, donne également une solution conductrice quand on prend l'alcool éthylique ou de l'alcool méthylique, comme solvant ; mais la solution est beaucoup moins conductrice ; il en est de même lorsqu'on opère avec de l'acétone ; nous en verrons les raisons ailleurs. Disons, toutefois, immédiatement, que cela provient d'une action spéciale de l'eau, qui *dissocie* d'une certaine façon les corps électrolytes, et que l'expérience a montré que seuls les corps dissociés de cette façon, peuvent être conducteurs du courant ; les divers degrés de la dissociation expliquent les divers degrés de conductibilité.

D'après ce que nous avons vu précédemment au sujet des solvants au point de vue spécial de l'électrolyse ; que ceux qui tendent à donner des molécules complexes avec les substances qu'on y dissout, donnent des solutions très peu conductrices, tandis que les solvants qui tendent, au contraire, à dissocier les corps, tels que l'eau, fournissent des solutions souvent très conductrices.

Toutefois les propriétés conductrices ne dépendent pas seulement de la nature du solvant, mais aussi de la nature du corps dissous. On peut affirmer que, d'une façon générale, les seules substance qui soient conductrices, quand on les considère à l'état dissous, sont les sels, les acides et les bases ; c'est-à-dire les mêmes substances que celles qui deviennent conductrices du courant à l'état fondu. Les substances purement organiques, les alcools, les acétones, les hydrocarbures, etc ; ne conduisent pas du tout le courant ; c'est ainsi qu'une solution aquesue de saccharose ou d'alcool, ne conduit pas beaucoup mieux le courant que de l'eau ordinaire. Notons au passage que dans un électrolyte la conductibibité appartient à l'électrolyte lui-même ; cependant, par suite d'une extension depuis longtemps admise dans la pratique, on applique ce terme à la substance dissoute elle-même ; dans ce cas l'eau en est le solvant généralement employé et sous-entendu. On dira, par exemple, que les acides, les bases et les sels sont conducteurs, en sous-entendant qu'il s'agit en réalité de leurs solutions aqueuses.

Tous les corps n'étant pas électrolytes au même degré, et d'autre part, le plus ou moins de conductivité étant dû à ce que nous avons appelé, sans rien préjuger de sa nature, une dissociation des corps dissous, on convient de partager les corps en trois groupes, qui sont : les électrolytes, les demi-électrolytes et les non-électrolytes. Nous verrons, dans

la suite, qu'au premier groupe se rattachent tous les acides forts, toutes les bases fortes et tous les sels d'une façon générale, même ceux d'acides et de bases faibles ; parmi les demi-électrolytes, on trouve les acides faibles et les bases faibles ; les non-électrolytes sont les substances neutres, tels que les sucres, les alcools, l'urée.

A franchement parler, on ne reconnaît aucune ligne de démarcation bien nette entre ces différents groupes, et une gradation insensible conduit des uns aux autres. La distinction repose sur la valeur du coefficient de conductibilité dans lequel on n'observe aucune solution de continuité. Mais, on peut dire que des solutions aqueuses normales, des électrolytes, conduisent bien l'électricité ; que celles des demi-électrolytes ne conduisent le courant qu'avec difficulté ; et enfin, que les non-électrolytes ne conduisent pas du tout, pratiquement.

Comme exemple, le petit tableau suivant montre, en gros, l'ordre de ces divers groupes d'électrolytes :

Conductivités comparées des électrolytes, demi-électrolytes, et non-électrolytes

Acide chlorhydrique	conductivité	200
Acide acétique	—	1
Acide acétique	—	200
Alcool	—	1
Acétate de soude	—	50
Acide acétique	—	1
Chlorure d'ammoniaque	—	100
Ammoniaque	—	1

Lois générales de l'électrolyse. — Nous avons vu que quand on soumet à l'électrolyse un électrolyte, les composants de celui-ci apparaissent aux électrodes. L'expérience a montré qu'ils n'apparaissent pas dans un ordre quelconque, mais suivant une loi invariable.

Soumettons à l'électrolyse une solution d'acide sulfurique dans de l'eau (quand nous parlerons d'une solution sans spécifier le solvant, il s'agira toujours d'une solution aqueuse); les électrodes étant en platine ou en toute autre substance difficilement attaquable ; on observe, comme nous l'avons dit plus haut, un dégagement d'oxygène autour d'une électrode, et un dégagement d'hydrogène autour de l'autre. Nous avons vu aussi que l'électrode sur laquelle apparaît l'oxygène, a reçu

le nom d'électrode positive ou d'*anode* ; et correspond au conducteur directement relié au pôle positif de la source d'électricité ; celle autour de laquelle se dégage l'hydrogène, a reçu le nom d'électrode négative, ou *cathode*, et elle est en relation directe avec le pôle négatif de la source génératrice.

L'expérience montre que toujours, quand on électrolyse un acide, l'hydrogène acide se porte uatour de la *cathode* ; le résidu de la molécule se porte au contraire à l'anode, se dégage s'il le peut, ou réagit sur le solvant.

Tel est le cas dans l'exemple que nous venons de considérer ; la molécule d'acide sulfurique H^2SO^4 se partage en H^2 qui va à la cathode, et en SO^4 qui va à l'anode ; H^2 se dégage, mais SO^4 réagit sur une molécule d'eau, et régénère de l'acide sulfurique (c'est pour cela que nous avons constaté une concentration de l'acide, à l'anode) ; et il se dégage de l'oxygène. Faisons remarquer immédiatement que, dans cette expérience, ce n'est pas le courant qui décompose l'eau, comme on le croyait autrefois, mais que la décomposition de l'eau est le résultat d'une *réaction secondaire*. Tous les acides se comportent identiquement ; chez les *sels* c'est le radical métallique qui tient la place de l'hydrogène acide, qui toujours se porte à la cathode, le radical acide allant à l'anode. Dans le cas des bases, le radical métallique va à la cathode, et l'oxhydrile va à l'anode. On peut dire d'une façon presque générale, que les éléments qu'on appelait électro-négatifs, dans l'ancienne théorie de Berzélius, tels que les métalloïdes ou groupes métalloïdiques Cl. Br. I. SO^4. NO^3. ClO. OH, se portent vers le pôle positif, c'est-à-dire à l'anode, tandis que les éléments électro-positifs, tels que l'hydrogène et les métaux, se dégagent à la cathode, soit au pôle négatif.

Les ions. — On a donné à ces constituants chimiques qui se dégagent aux électrodes, le nom d'*ions* ; les uns étant des *anions*, et les autres des *cathions*, suivant qu'ils se dégagent à l'une ou l'autre électrode.

Ce terme d'ion prendra pour nous, dans la suite, une précision bien plus grande, et même une signification tellement importante que c'est d'elle que nous tirerons l'explication la plus plausible des phénomènes électrolytiques.

Il faut bien noter que les *ions* devenus libres au cours d'une électrolyse, peuvent se dégager à l'état de corps simples (et disons tout de suite que l'ion est une quantité dont l'existence, à l'état libre, isolé, est impossible ; mais dont nous verrons ailleurs la vraie nature), ou bien se

combiner soit aux électrodes, soit se combiner aux éléments chimiques mélangés à l'électrolyte, ou constituant l'électrolyte même et cela, en engendrant des réactions dites *locales* ou *secondaires*, indépendantes du passage proprement dit du courant.

Loi de Faraday-Becquerel. — Le physicien FARADAY, a constaté le premier que la somme des produits décomposés, pendant une électrolyse,est proportionnelle à la masse d'électricité qui a traversé le système; de là, la **première loi** de l'électrolyse, dite de **quantité** ou de *Faraday-Becquerel*.

Loi. — *Lorsqu'un électrolyte est traversé par une quantité d'électricité égale à 96.512 coulombs, la quantité des matières décomposées, est représentée, en valeur absolue, par leur poids moléculaire exprimé en grammes, avec cette condition, que l'élément électro-négatif entre dans la formule chimique avec un seul équivalent.*

On voit, d'après cette loi, que tout le travail de l'électrolyse dépend de la masse électrique que représente le courant ; peu importe que celui-ci soit faible ou fort ; peu importe le temps nécessaire pour opérer la décomposition ; peu importe le degré de concentration de l'électrolyte; le résultat est toujours le même, et une quantité donnée d'électricité, libère toujours, une même masse d'équivalents chimiques.

Considérons une série d'électrolytes qui, soumis à l'action du courant dégagent tous de l'hydrogène à la cathode ; tels seraient, par exemple, une série d'acides, des solutions d'alcalis, etc. ; l'expérience montre que, non seulement la quantité d'hydrogène libérée par une quantité donnée d'électricité est indépendante des conditions de température, de concentration, etc., de la solution soumise à l'électrolyse ; mais encore, que la nature même de la substance soumise à l'électrolyse ; n'a aucune influence ; il suffit que, sous l'action du courant, elle ne dégage à la cathode, que de l'hydrogène.

D'une manière générale, si on représente un électrolyte par la formule chimique M^mA^n,dans laquelle M représente l'élément électro-positif et A l'élément électro-négatif; la formule *électrolytique*, c'est-à-dire la formule représentant la quantité d'électrolytes entrant en réaction sous l'influence d'une quantité d'électricité égale à 96537 coulombs sera de la forme $M\frac{m}{n}A$, en équivalents-grammes. On voit facilement qu'en représentant par $\varphi = q$, une quantité d'électricité donnée, les masses p et p' de M et de A libérées, seront données par la résolution des expressions :

$$p = M\frac{m}{n}\frac{q}{96537}$$

$$p' = A\frac{q}{96537}$$

On donne le nom d'*équivalent électro-chimique*, à la quantité de tout corps jouant le rôle d'élément électro-négatif libéré, par un coulomb. Si l'on veut traduire conséquemment les résultats qui précèdent, il est facile de voir que, pour les éléments d'atomicité impaire, les poids atomiques se confondent avec les équivalents ; pour les éléments d'atomicité paire, l'équivalent électro-chimique est donné par le rapport entre le poids atomique de ces éléments, et deux fois le nombre 96.537.

Dans le tableau ci-dessous, nous donnons, d'après un travail de M. Hollard, les équivalents électro-chimiques des différents corps simples, calculés en adoptant la valeur 0,001183 pour l'argent (voir tableau page 492) :

La conséquence la plus immédiate que l'on puisse déduire de la loi qui précède, c'est que si l'on fait passer un même courant dans une série de cuves placées à la suite les unes des autres, c'est-à-dire suivant la disposition dite en *série*, et renfermant différents électrolytes, il y a une rigoureuse proportionnalité entre la quantité des différents produits décomposés dans les unes et les autres ; si notamment, l'une des cuves renferme de l'eau acidulée, l'autre du sulfate de cuivre, et une troisième de l'azotate d'argent, les quantités d'hydrogène, de cuivre et d'argent libérées, sont rigoureusement proportionnelles. et égales aux équivalents respectifs, si l'on fait passer 96.537 coulombs dans l'ensemble du système.

Loi de la force électromotrice de décomposition

La force électromotrice de décomposition varie avec chaque électrolyte ; elle est proportionnelle à la somme des quantités de chaleur C, absorbée par la décomposition de la molécule électrolytique, et les réactions électrolytiques qui accompagnent cette décomposition.

On donne souvent, comme corollaire à cette loi, la proposition suivante dite **Loi de Sprague** : *Lorsqu'un courant électrique est appliqué à un mélange de plusieurs électrolytes, c'est celui de ces électrolytes qui a la chaleur de formation la plus faible, qui se décompose le premier.*

Equivalents électro-chimiques de corps simples

Eléments	Symboles	Valences	Poids atomique	Equivalents	Equivalents électro-chimiques	Nombre de grammes déposés par ampères-heures
Aluminium. . .	Al	3	27.04	9.01	9.38×10^{-5}	0.3377
Antimoine . . .	Sb	3	119.6	39.87	41.51×—	1.494
Argent	Ag	1	107.66	107.66	111.83×—	4.026
Arsenic. . . .	As	3	74.9	24.97	26 ×—	0.936
Azote	N	3	14.1	4.67	4.86×—	0.175
Baryum	Ba	2	136.9	68 45	71.23×—	2.566
Bismuth	Bi	3	207.3	69.1	71 94×—	2.590
Bore	B	3	10.9	3.63	3.78×—	0.136
Brome	Br	1	79.75	79.75	83.03×—	2.989
Cadmium. . . .	Cd	2	111.7	55.85	58.14×—	2.093
Calcium	Ca	2	39.91	19.95	20.77×—	0.7477
Carbone	C	4	11.97	2.99	3.13×—	0 1118
Chlore	Cl	1	35.37	35.37	36.8?×—	1.316
Chrome.	Cr	2	52.4	26.2	27.28×—	0.982
		3		17.47	18.19×—	0.6548
Cobalt	Co	2	56.6	29.2	30.50×—	1.098
		3		19.53	20.33×—	0.732
Cuivre	Cu	1	63.18	63.28	65.78×—	2.368
		2		31.59	32.89×—	1.184
Etain.	Sn	2	118.8	59.4	61.84×—	2.226
Fer.	Fe	2	55.88	27.94	29.09×—	1.047
		3		18.63	19.40×—	0.6984
Fluor.	F	1	19.1	19·1	19 89×—	1.047
Glucinium . .	Gl	2	9.08	4.54	4.73×—	0.1702
Hydrogène . .	H	1	1	1	1.0411×—	0.03748
Iode	I	1	126.54	126.54	131.74×—	4.743
Lithium	Li	1	7 01	7.01	7.298×—	0.2627
Magnésium. . .	Mg	2	24.30	12.15	12.65×—	0.4554
Manganèse . . .	Mn	2	54.8	27.4	28.53×—	1.027
		3		18.27	19.02×—	0.6848
Mercure	Hg	1	199.8	199.8	208×10—	7.488
		2	199.8	99 9	104×10 –	3.744
Nikel.	Ni	2	58.6	29.3	30.50×10—	1.098
		3	58.6	17.53	20.33×10—	0.732
Or	Au	3	196.7	65 57	68.27×10—	2.458
Oxygène	O	2	15.96	7.98	8.308×10—	0.299
Palladinm . . .	Pd	2	106.2	53.1	55.28×10 –	1.990
Phosphore . . .	Ph	3	30.96	1.32	10.74×10—	0.3868
Platine.	Pt	4	194.3	48 77	50.78×10—	1.1828
Plomb	Pb	2	206.4	103.2	107.144×—	3.668
Potassium . . .	K	1	39.3	39.3	4.064×—	1.463
Sélénium. . . .	Se	2	78.0	39.5	41.12×—	1.480
Silicium	Si	4	28.3	7·07	7.36×—	0.2649
Sodium	Na	1	23.0	23.0	23.94×—	0.862
Soufre	S	2	31.98	15.99	16.64×—	0.5993
Strontium . . .	Sr	2	87.3	43 65	45.45×—	1.636
Tellure.	Te	2	123.0	61.5	0.651×—	2.343
Thallium. . . .	Th	2	203.7	101.85	106.04× ·	3.8174
Titane	Ti	1	48.1	48 1	1.0411×—	0.0374
Zinc	Zn	2	65.1	32.55	33.89×—	1.220

Rôle de l'électrolyte dans le transport du courant

La loi de quantité connue, demandons-nous maintenant quels sont les phénomènes qui se passent dans la solution électrolytique pendaut le cours de l'électrolyse. Nous verrons à en déduire une série de lois fondamentales, d'une très grande importance.

D'après ce que nous savons déjà (dépôt ou tout au moins, dégagement des constituants de l'électrolyte aux électrodes); il paraît vraisemblable d'admettre, *a priori*, que la substance dissoute supportant l'action électrolytique ; se trouve transportée par le courant. Nous avons vu, en effet, qu'il se produit des variations de concentration aux électrodes, notamment dans le cas de l'électrolyse de l'acide sulfurique dilué, dont la concentration croît autour du pôle positif. Sous quelle forme s'effectue ce transport? Nous avons vu plus haut, que l'on a donné le nom d'ions aux réserves de la désagrégation moléculaire de l'électrolyte, qui se rendent aux électrodes ; dans les idées actuelles, ce sont ces *ions* qui, se chargeant d'électricité, effectuent le transport du courant de l'une à l'autre électrode. Les cathions transportent l'électricité positive vers l'électrode négative, et les anions transportent l'électricité négative vers l'électrode positive.

Or, nous avons vu que la décomposition d'une molécule-gramme monovalente d'électrolyte, correspond au passage de 96.537 coulombs. Nous admettons donc que chaque ion-gramme transporte une charge électrique égale à 96.537 coulombs, qu'il communique intégralement à l'électrode vers laquelle il se dirige, en se déchargeant totalement.

Considérons un électrolyte, MA étant sa molécule monovalente, et électrolysons-le, après l'avoir dissous dans l'eau. On admet que celle-ci ne prend aucune part au phénomène proprement dit de l'électrolyse ; M étant le radical métalloïdique et A le radical métallique. Chaque particule A se trouve chargée de 96.537 coulombs d'électricité positive, qu'il transporte vers l'électrode négative. Arrivé à celle-là, il se décharge, et redevient le corps A tel que nous le fait connaître la chimie. Tandis que ceci se passe à l'électrode négative, les anions M chargés de 96.537 coulombs d'électricité négative, se dirigent vers l'anode, et s'y déchargent par un mécanisme en tous points semblable au précédent, puisque le même courant parcourt tout le circuit.

Prenons comme exemple d'une électrolyse de ce genre, celle du nitrate de potasse ; le cathion K se dirige vers la cathode en transportant une charge positive de 96.537 coulombs, tandis que l'anion NO^3, va

vers l'anode, en transportant la même charge négative ; à la cathode, l'ion K prend la forme K métallique et décompose l'eau ; à l'anode, le radical NO^3, décompose l'eau en donnant de l'acide azotique et de l'oxygène ; mais il faut bien remarquer que ces réactions ne sont possibles, que lorsque les ions ont perdu leur charge électrique, et ne sont dès lors plus des *ions*.

Il est bien évident que dans une molécule telle que celle du sulfate de potasse, où pour deux cathions on n'a qu'un seul anion, il est bien évident, disons-nous, que chaque ion K transporte une charge de 96.537 coulombs, et que l'anion double dans le cas actuel, le sulfion doit posséder deux charges. Cette remarque est tout à fait générale et c'est un point qu'il ne faut pas non plus oublier.

Nous voyons donc qu'il est des *ions* capables de transporter plus d'une charge électrique ; pour indiquer ce fait et pour simplifier les calculs, il est commode de représenter les *ions* ainsi électriquement chargés, par un signe conventionnel. On adopte les signes habituels + et — qui, par convention, représentent, l'un une charge positive de 96.537 coulombs, et l'autre une charge négative équivalente, et l'on place ces signes au-dessus des ions correspondants, un ion qui transportera plusieurs charges sera surmonté d'autant de signes qu'il transportera de charges. Ainsi on écrira :

$$\overset{+}{K}/\overset{-}{Cl}\,;\ \overset{++}{K}\overset{+}{K}/\overset{=}{SO^4}.$$

Le résultat d'une électrolyse se représente donc comme suit ; soit l'électrolyse du sulfate de sodium :

$$Na^2\,SO^4 = 2\overset{+}{Na} + \overset{=}{SO^4}.$$

Actions réciproques des ions. — Cette façon de formuler ne tient compte que des ions et du phénomène d'électrolyse proprement dit, et nullement des phénomènes accessoires qui, dans le cas présent, sont représentés par les deux équations suivantes :

(1) $$2Na + 2H^2O = 2NaOH + H^2$$

(2) $$SO^4 + H^2O = H^2SO^4 + O$$

dont l'ensemble représente le résultat final de l'action des ions déchargés, sur la solution d'électrolyte. L'expérience, convenablement disposée, montre que la quantité de soude formée à la cathode, est

exactement équivalente à la quantité d'acide sulfurique formée à l'anode.

Ceci suppose implicitement que les électrodes ne jouent aucun rôle dans le phénomène, plus exactement, qu'elles sont chimiquement inactives; dans certains cas, cependant, il peut être avantageux de prendre des électrodes attaquables par les produits de l'électrolyse.

Soumettons, par exemple, à l'action électrolytique d'un courant d'intensité convenable, une solution de sulfate de cuivre, de cyanure d'argent ou de cyanure d'or.

Les électrodes étant inattaquables, le métal se dépose à la cathode à l'état absolument pur, mais dans ces conditions, le bain s'appauvrit en métal, sa résistance croît sans cesse, l'homogénéité du dépôt devient de moins en moins régulière; aussi, dans les applications industrielles comme celle de la *galvanoplastie*, ou dans l'industrie *électrométallurgique* (affinage des métaux) où l'on cherche à avoir un bain de composition sensiblement constante, on utilise des anodes dites *solubles*, c'est-à-dire confectionnées avec le même métal que celui qui se dépose à l'anode. Dans ces conditions, les anions en se déchargeant au contact de ces anodes, régénèrent une molécule saline identique à celle dont le courant a provoqué la démolition; et l'on voit facilement, que si l'anode est un métal pur, le bain conserve une composition constante. Tout le processus électrolytique, dans ce cas, se ramène en un transport du métal soluble de l'anode vers la cathode, et en un changement de concentration du bain, qui s'appauvrit vers la cathode.

Il est facile de mettre en évidence ce transport, en électrolysant une solution étendue de sulfate de cuivre, à l'aide de deux électrodes en cuivre disposées assez loin l'une de l'autre. On voit l'anode se ronger et s'entourer d'une gaine de plus en plus bleue, tandis que la cathode se recouvre de cuivre, et s'entoure d'une gaine de moins en moins colorée.

Dans l'industrie électro-chimique, on utilise ce procédé pour affiner les métaux. On prend une anode formée du métal impur, comme électrolyte une solution d'un sel pur, et une cathode en métal pur. Les impuretés se déposent au fond de l'appareil, ou restent en solution, et pour des concentrations et des tensions convenables, ne se déposent jamais à la cathode.

On voit donc que les ions libérés aux anodes, peuvent se conduire de façon très différente suivant la nature de l'anode, et aussi suivant leur propre nature et celle de l'électrolyte.

Etant sous une forme tout à fait spéciale, quand ils sont mis en liberté par suite de la perte de leur charge électrique, ils peuvent réagir l'un sur l'autre de façons très diverses.

Les ions H donnent l'hydrogène moléculaire, par exemple ; les ions SO^4 réagissent sur l'eau. Certains ions donnent, cependant, des réactions plus complexes, conduisant parfois à d'intéressants processus. Considérons, par exemple, l'électrolyse d'un acide gras, tel que l'acide propionique ; prenons du propionate de potasse et soumettons-le, en solution aqueuse, à l'électrolyse. Les ions positifs K vont à la cathode, où ils réagissent suivant la manière habituelle, et les ions négatifs CH^2CH^2COO vont à l'anode. Les ions négatifs déchargés peuvent agir l'un sur l'autre, de bien des façons différentes. Une partie réagit normalement sur l'eau en formant de l'acide, et en dégageant de l'oxygène comme l'indique l'équation suivante, qui pourrait être calquée sur celle vue plus haut, avec l'acide sulfurique :

$$2CH^3.CH^2.COO + H^2O = 2CH^3.CH^2.COOH + O.$$

Cependant, dans certaines conditions, on peut obtenir toute une série d'autres réactions, et, effectivement, on a mis en évidence les suivantes :

$$2CH^3.CH^2.COO = CH^3.CH^2.CH^2.CH^3 + 2CO^2.$$
$$2CH^3.CH^2.COO = CH^3.CH^2.COOH + CH^2 : CH^2 + CO^2.$$
$$2CH^3.CH^2.COO = CH^3.COO.CH^2.CH^3 + CO^2.$$

Généralement, la quantité de propionate d'éthyle formée est faible, mais, quand on considère les homologues supérieurs, les éthers correspondants se font en grande abondance. Le butane, lui-même, n'est qu'un produit accessoire qui ne se fait qu'en faible quantité, les principaux produits de l'électrolyse se trouvant être de l'éthylène et de l'anhydride carbonique.

Théorie de la dissociation électrolytique

Nous avons vu dans ce qui précède, que sous l'influence du courant électrique, les molécules électrolytes sont dédoublées en leurs constituants ioniques qui apparaissent aux électrodes. Il est temps de nous demander, maintenant, quel est le rôle du courant dans cette désagrégation moléculaire.

Des expériences, conduites avec toutes les précautions nécessaires ont montré que les électrodes suivent la loi d'Ohm, avec autant de rigueur que le font les conducteurs métalliques, et que l'intensité du courant est proportionnelle à la force électromotrice, pour toutes les valeurs de celle-ci.

La conclusion la plus immédiate qu'on puisse tirer de ceci, c'est qu'il n'y a aucune dépense de force pour opérer la désagrégation ionique.

Il y a, d'autre part, une remarque qu'il est indispensable de faire ; nous avons vu que quand un circuit est fermé sur une cuve électrolytique, les produits de l'électrolyse apparaissent simultanément sur les deux électrodes quelle que soit la distance qui sépare celles-ci. Il paraît vraisemblable d'admettre, *à priori*, que les ions qui apparaissent dans ces conditions sur ces deux électrodes très éloignées l'une de l'autre, ne proviennent pas de la même molécule, sauf au cas où ils seraient doué d'une très grande vitesse.

La première théorie proposée, pour donner de ce fait une explication, est due à Grotthus ; il suppose que les constituants des électrolytes sont formés de deux parties chargées d'électricité de nom contraire. Il admet, en outre, qu'avant le passage du courant, les molécules se trouvent pêle-mêle au sein de l'électrolyte, mais que, sous l'influence des charges des électrodes, il se produit une attraction qui oriente toutes les particules de l'électrolyse en sortes de chaînes ; puis, dès que la force électromotrice du courant devient suffisante, l'attraction, dans le sens des électrodes, devient plus considérable que l'attraction d'affinité qui lie eux les deux constituants moléculaires, chargés de signe contraire, et les constituants des molécules qui avoisinent immédiatement les électrodes, se précipitent sur celles-ci ; laissant en liberté, à chaque pôle, une particule chargée de sens contraire à celle qui se porte sur l'électrode. Il se produirait alors, tout le long de la chaîne, une série d'échanges entre les molécules voisines, dont le résultat est de rétablir l'orientation primitive, rompue, comme nous venons de le voir.

Cette hypothèse, ingénieuse pour l'époque à laquelle elle fut émise (1805), est aujourd'hui complètement insuffisante ; il est facile de s'en rendre compte. Et d'abord, la proportionnalité du courant à la force électromotrice, pour toute valeur de celle-ci, ne saurait exister.

Un demi-siècle après Grotthus, le physicien Clausius, l'un des promoteurs de la théorie cinétique des gaz, étendit celle-ci aux liquides.

D'après lui, les molécules dissoutes dans un liquide étant en per-

pétuel mouvement, se décomposeraient mutuellement, par suite de leurs chocs réciproques, et échangeraient continuellement entre elles leurs constituants ioniques. Quant au courant, il emploierait ces particules pour se déplacer, en exerçant son influence sur elles, pendant le court espace de temps où elles restent libres entre deux combinaisons, c'est-à-dire au moment précis où il passe d'une molécule à la suivante.

On conçoit, en effet, qu'un constituant donné, considéré aux intervalles de temps où il est libre de toute combinaison, peut servir de véhicule à l'électricité. Chargé d'électricité, il subirait une attraction momentanée de la part des électrodes, pendant ses permutations moléculaires, et cette attraction changerait son mouvement désordonné primitif, en une impulsion vers les électrodes.

On conçoit qu'à mesure qu'il se rapprocherait de celles-ci, il subirait leur attraction avec d'autant plus force, jusqu'au moment où cette force d'attraction viendrait à l'emporter sur la force d'affinité qui lie les constituants; mais il faut bien voir que, d'après l'idée de CLAUSIUS la force électromotrice ne produirait pas le dédoublement des molécules, mais trouvant ces particules toutes séparées, elle les dirige vers les électrodes chargées de nom contraire.

Les constituants moléculaires dont il est question, sont évidemment, dans l'idéee de CLAUSIUS, les radicaux positifs et négatifs des sels dissous, le cathion et l'anion qui les composent d'après nos idées. Suivant cette façon de voir, il existerait donc, à chaque instant, de dans un électrolyte, des molécules dédoublées en leurs ions constituants, lesquels ions se dirigeraient, en raison de leurs charges électriques respectives, vers l'une ou l'autre électrode. Le point fondamental, c'est que cet état de dissociation partielle des molécule, est un état *normal* et *tout à fait indépendant du passage du courant*. La force électromotrice de celui-ci n'ayant d'autre but que de diriger les particules vers les électrodes, où elles se déchargent.

Pour permettre la vérification de la loi D'OHM, il suffit qu'une minime quantité des molécules de l'électrolyte se trouvent dans cet état, pourvu que leur proportion demeure constante.

Théorie de Swante Arrhénius. — CLAUSIUS n'avait pas indiqué la proportion des molécules décomposées dans un électrolyte donné, et il admettait que la dissociation se poursuit dans l'ordre même de la libération des ions aux électrodes. Cette théorie a été reprise, en 1887, par un savant suédois ARRHÉNIUS. Nous avons fait, ailleurs, dans l'étude des solutions, un exposé de sa manière de voir.

Pour lui, dès qu'une substance est dissoute dans l'eau, si elle est capable de conduire le courant, elle se dissocie en ses composants, radical électro-positif et radical électro-négatif. Nous avons vu comment il est possible, par l'étude des solutions diluées, de déterminer le nombre de molécules dissociées dans une solution ; c'est-à-dire de déterminer la quantité relative de particules dissociées et de particules non dissociées, et d'établir le *coefficient de la dissociation ionique*.

D'après ARRHÉNIUS, la conductibilité des électrolytes est en rapport direct avec la proportion des molécules dissociées, de sorte que nous avons ici un nouveau moyen de contrôle. C'est cette ingénieuse conception à laquelle on donne le nom d'*hypothèse des ions*. L'ion prend ici sa signification définitive. Il suffit de se rappeler ce que nous avons dit précédemment au sujet de cette dissociation des substances de nature saline, pour voir que, dans l'HYPOTHÈSE D'ARRHÉNIUS, les électrolytes sont décomposées en leurs ions respectifs ; et que, lorsque le courant traverse un électrolyte, c'est parce qu'il renferme des ions, que le courant transporte seulement. Et, suivant cette idée, les substances qui, dissoutes, donnent des solutions conduisant bien le courant électrique, doivent ceci à ce qu'elles sont presque totalement dissociées et, au contraire, celles qui ne conduisent le courant qu'avec difficulté, ne sont que très légèrement dissociées. Quant aux molécules entières, elles ne jouent aucun rôle dans le transport du courant.

Ainsi que nous l'avons déjà montré ailleurs, la présence d'ions libres, au sein d'un liquide, d'ions Cl, K ou Cu, par exemple ; choque beaucoup, au premier abord, le sens chimique ; nous sommes habitués, en effet à voir le chlore à l'état gazeux, le potassium métal, éminemment oxydable au contact de l'eau ; et nous concevons difficilement un autre cuivre, que le cuivre métallique et rouge, que tous connaissent bien. Aussi, beaucoup de bons esprits n'ont pas voulu admettre la théorie d'ARRHÉNIUS, au début, pour cette seule raison, et protestaient même, avec énergie, contre l'audace de celle-ci. Il n'y a, cependant, rien d'invraisemblable à cette théorie, et même tant de faits viennent la vérifier, qu'on pourrait ne plus la considérer comme étant une hypothèse, et la mettre sous forme de principe.

D'abord, les ions ne sont pas du tout comparables aux éléments moléculaires que seuls nous connaissons ; ils sont des fractions de molécules et, de plus, ils existent en solution avec des *affinités libres* et sont chargés d'électricité (suivant le physico-chimiste allemand NERNEST, les *affinités libres* seraient saturées par des charges électri-

ques ; cette hypothèse séduisante n'a jusqu'ici, reçu *aucun* crédit). Les ions, chargés d'électricité, arrivant aux électrodes, perdent leurs charges ; les affinités libres se saturent mutuellement, et les ions reprennent l'état moléculaire ; ils apparaissent tels que nous les connaissons, sous une forme polymérisée, qui ne laisse en rien préjuger de ce qu'ils peuvent être à l'état de liberté.

On a prétendu que, puisque, dans une solution il est impossible de déceler aucune trace d'électricité, il était invraisemblable que les ions y fussent pourvus de charges électriques. A ceci, Arrhénius et son école répondent que, si dans un électrolyte, qui n'est traversé par aucun courant, on ne peut déceler aucune charge libre, malgré la charge de ses ions, c'est parce que la somme de toutes les charges, positives et négatives de ses différents ions, est égale à zéro.

D'autre part, en plus des vérifications nombreuses que nous avons rencontrées à différents endroits de ce volume, et de celles que nous verrons plus loin, Van T'Hoff et Rudolphi, ont montré que lorsqu'un sel se dissout dans de l'eau, l'effet thermique observé est la somme de deux quantités de chaleur, l'une relative à la dissolution du sel non décomposé, l'autre, relative à la dissociation du sel.

Si l'on rapproche ce qui précède de ce fait, que seules les solutions des sociées conduisent le courant, et de cet autre, que le passage du courant est toujours lié à un transport de matière, il est évident que la conductibilité d'une solution dépend de trois facteurs : le nombre d'ions en solution, c'est-à-dire encore du coefficient de dissociation ; de la charge de ces ions ; et enfin de la vitesse de translation de ces ions.

Nous allons étudier successivement ces divers facteurs.

Coefficient de dissociation. — Nous avons vu précédemment que le coefficient de dissociation, c'est-à-dire le nombre d'ions, croît avec la dilution ; on en trouverait une preuve manifeste dans les mesures de Kohlrauch, qui a montré expérimentalement que la conductibilité moléculaire d'un sel dissous, augmente avec la dilution de la solution considérée, jusqu'à un maximum qui, une fois atteint, ne peut-être dépassé quel que soit l'accroissement de la dilution ; et on constate même, qu'avant d'arriver à ce maximum, l'accroissement de conductibilité, très grand au début, pour une faible augmentation de dilution, devient de moins en moins sensible, à mesure qu'on accroît la dilution, et atteint finalement un maximum.

On verra, à la seule inspection du tableau ci-joint, l'accroissement de conductivité moléculaire, pour quelques sels, et à différentes dilutions :

Conductivités moléculaires a 18°

Dilution	KCl	NH^4Cl	NaCl	LiCl	KNO^3	$AgNO^3$	$BaCl^2$
litres							
1	98.2	99.0	74.4	63.2	80.4	67.8	70.3
20	111.9	110.7	92.5	81.9	104.4	94.7	92.2
50	120	119.6	100.2	91.1	115.2	105.6	103.3
100	122.5	122.1	102.8	93.6	118.1	108.7	107.7
1.000	127.6	127.3	107.8	98.5	122.9	114.0	116.9
2.000	128.3	128.1	108.5	99 3		114.5	118.3
5.000	129.1	128.8	109.2	100.2		115.2	119.8
10.000	129.5	129.2	109.7	100.7	124.3	115.5	120.5

Il est bien évident que si le nombre d'ions n'augmentait pas, et que si, d'autre part, les ions ne convoyaient pas le courant, toute diminution de concentration devrait provoquer une diminution proportionnelle de la conductivité, ce qui n'est pas.

On donne le nom de *conductivité moléculaire*, à la conductivité d'une solution située entre deux lames conductrices parallèles, placées à un centimètre l'une de l'autre, et telles que le volume du liquide compris entre deux électrodes, renferme exactement une molécule de d'électrolyte. On représente le nombre ainsi obtenu par la lettre μ_v, l'indice v se rapportant au volume du liquide renfermant une molécule-gramme. Cette conductivité moléculaire est indépendante du volume, et ne dépend que du nombre d'*ions*, c'est-à-dire, encore, du coefficient de dissociation à la dilution considérée.

Pour représenter schématiquement le phénomène nous pouvons adopter le dispositif suivant : une cuve électrolytique rectangulaire de dimensions infinies, dant les deux faces parallèles conductrices, sont placées à un centimètre l'une de l'autre.

On peut, dans ces conditions faire varier la dilution v dans des limites extrêmement grandes théoriquement, et déterminer, expérimentalement, la conductivité moléculaire à ces diverses dilutions. Rappelons que, pour avoir celle-ci, il suffit de déterminer la résistance de la colonne liquide comprise entre les deux électrodes, et de prendre l'inverse du chiffre obtenu exprimé en unité de résistance. Introduisons dans l'appareil une molécule d'un sel quelconque, dissoute dans un volume 1, et prenons la résistance de la solution; doublons le volume; triplons-le; enfin, faisons-le croître indéfiniment, en en prenant toujours

la résistance ; on pourra ainsi établir un tableau renfermant les conductivités moléculaires pour des dilutions croissantes jusqu'à l'infini, et en suivre les variations avec la dilution.

KOHLRAUCH a déterminé, en suivant cette méthode, la conductivité moléculaire d'un chlorure de sodium ; les résultats qu'il a obtenus sont résumés dans le tableau suivant :

Dilution v en litres	Conductivité moléculaire	Coefficient de dissociation ionique
1	69,5	0,675
2	75,7	0,736
10	86,5	0,841
20	89,7	0,872
100	96,2	0,935
500	99,8	0,970
1.000	100,8	0,980
5.000	101,8	0,989
1.0000	102,9	—
5.0000	102,8	—
100.000	102,4	—

A la seule inspection de ce tableau, il est facile de voir que la conductivité moléculaire croît plus vite au début qu'à la fin ; ce résultat était facile à prévoir *à priori*, et se trouve être une nouvelle justification de la théorie d'ARRHÉNIUS ; en effet, d'après cette conception, la conductivité moléculaire est proportionnelle au nombre d'ions contenus dans le volume moléculaire v ; or, au début, à concentration relativement élevée, nous savons, par ce que nous avons vu ailleurs, en cryoscopie, notamment, que la dissociation est incomplète ; mais elle croît rapidement avec la dilution, et dès qu'elle a atteint son maximum un nouvel accroissement de la dilution n'a plus aucun effet sur elle. Le tableau en est une vérification directe. On détermine pratiquement la conductivité moléculaire d'une solution en multipliant sa conductivité spécifique γ, par le volume v, avec la convention faite plus haut, que $v = s + 1$, s étant la surface des électrodes.

On en déduit :

$$\mu = \gamma v$$

$$\mu = \frac{\mu}{v}$$

On représente la valeur limite que prend la conductivité moléculaire pour une dilution infinie, par le symbole μ_∞.

Loi d'Ostwald. — Les faits qui précèdent permettent le calcul du coefficient de dissociation δ d'un électrolyte ; en effet, du moment que la conductivité moléculaire μ_v est proportionnelle au nombre $\mathcal{K}$ d'ions contenus dans le volume moléculaire v; il en sera de même à dilution infinie, où toute la substance est sous forme d'ions ; soit $\mathcal{K}'$ ce nombre d'ions, et μ_∞ la conductivité moléculaire infinie.

On peut traduire ce qui précède sous la forme suivante :

$$\frac{\mu_\infty}{\mu_\infty} = \frac{\mathcal{K}}{\mathcal{K}'}$$

d'où l'on déduit δ :

$$\delta = \frac{\mu_\infty}{\mu_\infty}$$

Déterminons par exemple, en nous servant du tableau donné précédemment, le coefficient de dissociation du chlorure de sodium, pour une dilution $v = 1$. Il suffit de faire le rapport de la conductivité moléculaire à cette dilution, par la conductivité moléculaire à dilution infinie. On trouve :

$$\delta = \frac{69,5}{102,9} = 0,675.$$

C'est-à-dire que, dans une solution normale de chlorure de sodium, considérée à 18°, il y a un peu plus des deux tiers du sel dissociés.

Ces faits forment l'expression pratique de la **loi d'Ostwald** qui peut être mise sous la forme suivante : *Le degré de dissociation d'une solution, est égal au rapport de la conductivité moléculaire de cette solution, à la conductivité moléculaire qu'aurait cette solution si on la diluait suffisamment pour dissocier toutes les molécules.*

Il nous suffira d'ajouter, que le nombre trouvé comme valeur de la constante de dissociation, est en tous points conforme à celui qu'on peut déduire des expériences cryoscopiques.

On trouvera dans le tableau suivant, les valeurs données par ces deux procédés, et relatives au chlorure de potassium.

V.	δ cryoscopique	δ par conductibilité
10	86,0	86,2
20	88,8	89,1
33,3	90,8	91,1
100	95,3	94,4

Il est nécessaire, toutefois, de bien comprendre que la conductivité moléculaire seule, ne donne pas la mesure du degré de dissociation d'une substance dissoute. La valeur réelle de cette constante est égale au rapport de cette conductivité à la conductivité moléculaire à dilution infinie; ces deux conductivités étant déterminées à la même température. Le degré de dissociation n'est donc proportionnel à la conductivité moléculaire, que dans certaines conditions particulières. Par exemple, la conductivité moléculaire d'une solution normale de chlorure de sodidum à 50° est de 120. Cette valeur est environ trois fois plus forte que celle qu'on trouve à 18°. Est-ce à dire qu'il y ait eu accroissement proportionnel du nombre des particules ioniques en solution ? Evidemment non ; et cette proposition ne saurait se soutenir car l'expérience montre que pour une telle solution à 18° il y a plus de la moitié des molécules présentes qui sont dissociées. La raison d'être de cet accroissement considérable de la conductivité doit être cherchée ailleurs; et, effectivement l'expérience montre, et nous le verrons autre part, qu'elle réside dans la vitesse des ions, par suite de ce fait que les liquides chauds offrent des frottements bien moindres que les liquides froids.

Les particules ioniques allant plus vite, transportent, dans le même temps, une quantité d'électricité plus considérable.

Les deux données d'où l'on déduit le coefficient de dissociation δ, doivent être déterminées dans les mêmes conditions ; ainsi, par exemple, si l'on fait le rapport de la conductivité moléculaire précédent 120, par la conductivité moléculaire infinie à la même température 185, on trouve pour δ la valeur 0,650 approximativement identique à ce qu'elle est à 18°.

En règle à peu près générale, on trouve avec les solutions salines, qu'une élévation de température, quoique augmentant de beaucoup la conductivité moléculaire, n'exerce aucune influence sur le degré de dissociation ; l'accroissement de la conductivité étant presque uniquement le fait d'un accroissement de vitesse des ions.

De la même façon, l'addition à une solution électrolyte d'une substance neutre abaisse la conductivité sans agir de façon bien sensible sur le degré de dissociation.

C'est ainsi qu'en dissolvant successivement dans de l'eau et dans un mélange d'eau et d'alcool éthylique, du chlorure de diéthylammonium, on a atteint, à 25°, les résultats suivants :

Pour cent d'alcool	μ 10	$\mu\infty$	δ
0	84,7	107,5	0,788
10,1	64,9	83,5	0,778
30,7	40,50	53,9	0,751
49,2	30,0	42,9	0,699
72,0	23,9	39,4	0,607
90,3	17,0	38,8	0,438

Quand on compare des solutions d'un même sel dissoutes dans un même solvant, mais à différentes concentrations, on peut considérer la conductivité moléculaire comme proportionnelle au coefficient de dissociation, à condition d'opérer à la même température ; mais dans ces conditions rigoureusement définies seulement.

Constante de dissociation. — La loi de GULDBERG et WAAGE, sur l'influence des masses actives que nous avons vue ailleurs, peut être appliquée à un électrolyte de la même façon qu'à un gaz ou à une vapeur dissociée.

Nous avons vu que, dans ce cas, on peut la mettre sous la forme :

$$\frac{m_1 . m_2}{m} = \text{constante}$$

C'est-à-dire que, *le rapport du produit des masses dissociées à la masse non dissociée, est égal à une constante, pour une température donnée.*

Cette loi est applicable sans restriction aux électrolytes. Soit, en effet, N′ le nombre de molécules-grammes d'un élément binaire, dont N molécules-grammes sont dissociées ; soient, d'autre part, m_1 et m_2 les masses des molécules-grammes des parties dissociées ; enfin, soit V le volume total. La loi :

$$\frac{\frac{1}{2}\frac{N}{V}m_1 \times \frac{1}{2}\frac{N}{V}m_2}{\left(\frac{N'}{V} - \frac{N}{V}(m_1 + m_2)\right)} = \text{constante} = K$$

soit encore :

$$\frac{N^2}{4V(N'-N)} \times \frac{m_1 \times m_2}{m_1 + m_2} = \text{constante} = K$$

[illegible] cette expression n par sa valeur en fonction du [illegible] de dissociation δ, on a :

$$\frac{N}{V}\frac{\delta^2}{1-\delta} \times \frac{1}{4}\frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} = C^t.$$

Dans le cas où $n = 1$ molécule-gramme, l'expression précédente peut se mettre sous la forme :

$$\frac{\delta^2}{V(1-\delta)} = K$$

K est dit être la constante de dissociation. Cette constante de dissociation a une grande importance, ainsi que nous aurons l'occasion de le voir ici même. Voici quelques valeurs de cette constante :

Acide acétique $\mu_\infty = 364$

V	μ	100 δ	100 K
8	4,34	1,193	0,00180
16	6,10	1,673	0,00179
32	8,65	2,380	0,00182
64	12,09	3,330	0,00179
128	16.99	4,680	0,00179
256	23,82	6,560	0,00180
512	23,20	9,140	0,00180
1.024	46,00	12,660	0,00177
		moyenne	0,00180

Ammoniaque $\mu = _\infty 237$

V	μ	100 δ	100 K
8	3,20	1,35	0,0023
16	4,45	1,88	0,0023
32	6,28	2,65	0,0023
64	8,90	3,78	0,0023
128	12,63	5,33	0,0023
256	17,88	7,54	0,0024
		moyenne	0,0023

Ce tableau montre facilement que, pour des solutions du même

ordre, l'ammoniaque et l'acide acétique ont une même constante de dissociation, l'ammoniaque dissous doit se dissocier en ions NH^4 et OH.

$$NH^4 \quad : \quad OH$$

et l'acide acétique en ions H et CH^3CO^2 :

$$CH^3CO^2 \quad : \quad H$$

Quand il s'agit de substance ayant un faible coefficient de dissociation, la formule à laquelle nous conduit la loi de Guldberg et Waage peut être mise sous une forme différente. En effet, la différence en dénominateur peut être confondue avec l'unité pour une faible dissociation ; dans ce cas, la formule :

$$\frac{\delta^2}{(1 - \delta)\, v} = K$$

prend la forme :

$$m^2 = Kv$$

qu'on peut encore écrire :

$$m = K'\sqrt{v}$$

Ceci traduit en langage ordinaire revient à dire que la conductivité moléculaire est presque proportionnelle à la racine carrée de la dilution. Si l'on applique la formule déduite de la loi de Guldberg-Waage au cas où $\delta = 0{,}5$ on trouve facilement, en appelant C la concentration et telle que $C = \frac{1}{v}$; $1/2\, C = K$.

Ceci revient à dire que quand un corps est à moitié dissocié, la constante de dissociation est égale à la moitié de la concentration correspondante exprimée en grammes-molécules par litre. Appliqué au cas de l'acide acétique, on constate que pour une dissociation $= 0{,}5$ on a $K = 10^{-6{,}18}$ quand $C = 10^{-6{,}36}$.

Dans ce cas, on comprend facilement qu'il serait impossible de déterminer directement la conductibilité pour une dissociation totale; pour obtenir cette valeur, on se sert de la loi de Kohlrausch avec les acides et les bases faibles qui tombent dans le cas précédent.

Quoique les acides faibles et les bases faibles ne soient que des demi-électrolytes, leurs sels rentrent dans la catégorie des bons électrolytes, et leur coefficient de dissociation est le même que celui des sels correspondants d'acides ou de bases fortes. C'est ainsi que pour l'acétate de sodium à 25°, l'expérience conduit aux nombres suivants :

v	μ	δ
32	75,5	0,858
64	77,6	0,882
128	79,8	0,907
256	81,6	0,927
512	83,5	0,949
1.024	85,0	0,966
∞	88,0	

Pour le chlorure d'ammonium. KOHLRAUSCH a trouvé à 28° des nombres qui se rapprochent beaucoup de ceux que nous avons donnés plus haut pour le chlorure de sodium, ainsi qu'il est facile de le voir dans le tableau suivant :

v	μ	δ
1	90,7	0,750
2	94,8	0,784
10	103,5	0,856
20	107,8	0,892
100	114,2	0,945
500	118,0	0,976
1.000	119,0	0.985
5.000	120,4	—
10.000	120,9	—
50.000	120,9	—

L'expérience montre que seuls les demi-électrolytes suivent la LOI D'OSTWALD régulièrement ; mais il n'en est pas de même des vrais électrolytes, et le fait a de quoi nous surprendre. RUDOLPHI a cherché à établir une relation qui relie ces derniers à la loi générale. Cette relation est connue sous le nom de **loi de Rudolphi**, et peut être mise sous la forme suivante :

$$\frac{\delta^2}{(1-\delta)\sqrt{v}} = K$$

forme qui ne diffère de la formule d'OSTWALD, que par l'existence d'une racine carrée au dénominateur. Elle donne des valeurs très voisines de celles que permet de déterminer l'expérience directe ; c'est ainsi que pour le chlorhydrate d'ammoniaque, à 18°, on trouve :

v	μ		$\frac{\delta^2}{(1-\delta)\sqrt{v}}$
10	0,852		1,55
20	0,887		1,56
33,3	0,906		1,52
100	0,940		1,47
166,7	0,952		1,47
500	0,971		1,46
1.000	0,979		1,47
1.667	0,985		1,60
5.000	0,991		1,53
		moyenne	1,51

La seconde formule empirique est celle de VAN T'HOFF ; comme la précédente, elle donne des résultats très voisins de ceux fournis par l'expérience directe.

Voici l'expression proposée par VAN T'HOFF :

$$\frac{\delta^{1/2}}{(1-\delta)\sqrt{v}} = K$$

Considérons la formule d'OSTWALD, elle peut être écrite :

$$\frac{\left(\frac{\delta}{v}\right)^2}{\frac{(1-\delta)}{v}} = K$$

dans laquelle $\frac{\delta}{v}$ est la concentration de la partie dissociée de l'électrolyte et $\frac{1-\delta}{v}$ la concentration de la partie non dissociée.

Représentons par Cd ou Cv ces deux concentrations on peut mettre la formule d'OSTWALD, sous la forme simplifiée :

$$\frac{Cd^2}{v} = \text{constante.}$$

En adoptant les mêmes conventions, la formule de VAN T'HOFF devient relation très simple :

$$\frac{\frac{\left(\frac{\delta}{v}\right)^3}{(1-\delta)^2}}{v} = \frac{Cd^3}{Cv^2} = \text{constante.}$$

Ici encore nous trouvons une relation fort simple entre la concentration de fraction dissociée et la concentration de la fraction non dissociée, les résultats fournis sont également très satisfaisants :

v	δ	$\frac{Cd^3}{Cv^3}$
10	0,852	1,68
20	0,887	1,66
33,3	0,906	1,60
200	0,940	1,52
166,7	0,952	1,51
500	0,971	1,48
1.000	0,979	1,49
1.667	0,985	1,61
5.000	0,991	1,54
	moyenne	1,56

Charge des ions. — Nous avons vu ailleurs que, d'après la loi de Faraday, chaque ion transporte 96.537 coulombs d'électricité positive ou négative, dans un sens ou dans l'autre, suivant le signe de cette charge. La loi de Faraday peut être mise sous une forme schématique qui est la suivante :

$$\begin{cases} Q = 96.537 \times n_1 \times \frac{p_1}{m_1} \\ Q = 96.537 \times n_2 \times \frac{p_2}{m_2} \end{cases}$$

dans laquelle Q représente une quantité quelconque d'électricité ; p_1 et p_2 les poids des ions positifs et négatifs provenant du poids P du composé considéré, m_1 et m_2 étant les masses moléculaires de ces ions et n_1 et n_2 leurs valences.

Cette formule nous permet de donner une forme concrète à l'équivalent électro-chimique vu ailleurs ; c'est la suivante :

$$\left(\frac{1}{96\ 537} \times \frac{m}{n}\right)$$

La loi de Faraday comporte une réciproque qui peut être énoncée : *La dissolution d'une électrode dégage, pour chaque molécule-gramme dissoute, 96.537 coulombs par valence de cette molécule-gramme.*

Vitesse des ions. — La marche des ions en sens inverse, pendant l'électrolyse, est soumise à certaines lois dont la connaissance est due à Hittdorf qui les a déterminées expérimentalement. Soumettons à l'électrolyse, dans un appareil électrolytique partagé en deux parties grâce à une paroi poreuse, une solution de sulfate de sodium ; au bout d'un certain temps, arrêtons le courant et analysons les solutions voisines de chaque électrode. On constate qu'autour de chacune d'elles a disparu un équivalent de sulfate de soude remplacé, à l'anode, par un équivalent d'acide sulfurique, et à la cathode par un équivalent de soude. Toute électrolyse s'effectuant de telle sorte qu'il y ait perte égale de l'électrolyte aux deux électrodes, est dite être une *électrolyse normale*. Mais considérons l'électrolyse du nitrate d'argent : elle suit une allure toute différente, et on constate facilement que l'électrolyte s'appauvrit inégalement aux deux électrodes ; la plus grande perte est celle qui correspond à la cathode ; soit n la fraction perdue à la cathode, celle perdue à l'anode est $1 - n$. Ces nombres représentent ce que Hittdorf a appelé les *facteurs de transport*, et il a montré qu'ils sont proportionnels aux *vitesses de transport des ions*.

Du moment que les ions sont les agents du transport du courant, il est tout à fait vraisemblable d'admettre qu'ils circulent avec une certaine vitesse. Quelle est cette vitesse absolue ? On ne le saura probablement pas de longtemps ; tout ce que nous savons faire dans le présent, c'est de mesurer les vitesses *relatives*, et nous allons voir précisément comment se conduisent de telles mesures. A première vue, on pourrait croire que les anions et les cathions sont animés d'une même vitesse, du moment qu'ils se trouvent libérés à la fois en quantité équivalente aux deux électrodes opposées. Dans l'électrolyse du nitrate d'argent, par exemple, nous avons vu qu'il y a décharge simultanée d'un ion à chacune des deux électrodes, un cathion à la cathode, et un anion à l'anode. Il est facile de montrer, toutefois, que l'équivalence de décharge est indépendante de la vitesse relative des ions. Considérons, en effet, le schéma suivant, sur lequel nous avons figuré les ions positifs par le signe + et les ions négatifs par le signe — ; l'électrode positive par la lettre A, et l'électrode négative par la lettre C ; et nous supposerons qu'en D se trouve un diaphragme poreux permettant le passage des ions, mais qui empêche toute circulation anormale du

liquide. Au début de l'électrolyse, avant tout passage de courant, l'état du système peut être représenté par la figure (100) dans laquelle nous avons, dans chacune des chambres de droite et de gauche, six molécules dissociées représentées par un ion positif et un ion négatif :

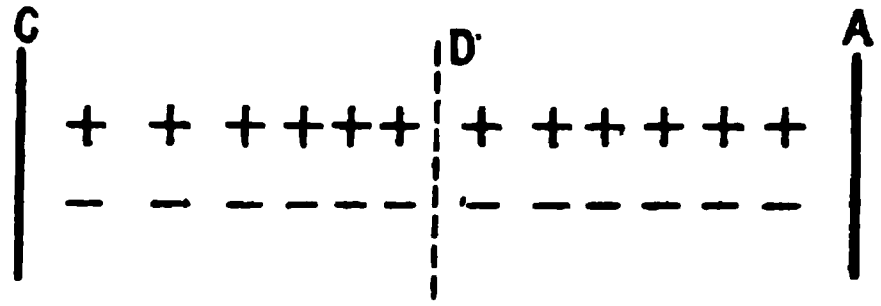


Fig. 100.

La concentration dans chaque compartiment peut donc être représentée par le chiffre 6 avant le passage du courant. Faisons passer le courant à travers le système.

Nous savons que, du moment que les anions et les cathions transportent le courant, tous deux devront avancer vers les électrodes correspondantes. S'ils ont les uns et les autres la même vitesse, ils traverseront la paroi semi-perméable en sens inverse, en même nombre, et l'on ne constatera aucune diminution de concentration de part et d'autre. Mais s'ils ont des vitesses différentes, l'état du système variera à chaque instant dans les deux compartiments.

Admettons que les ions positifs aient une vitesse triple de celle des ions négatifs ; trois ions positifs traverseront la paroi semi-perméable, tandis qu'il ne passera qu'un ion négatif et, à ce moment, l'état du système sera celui de la figure (101) :

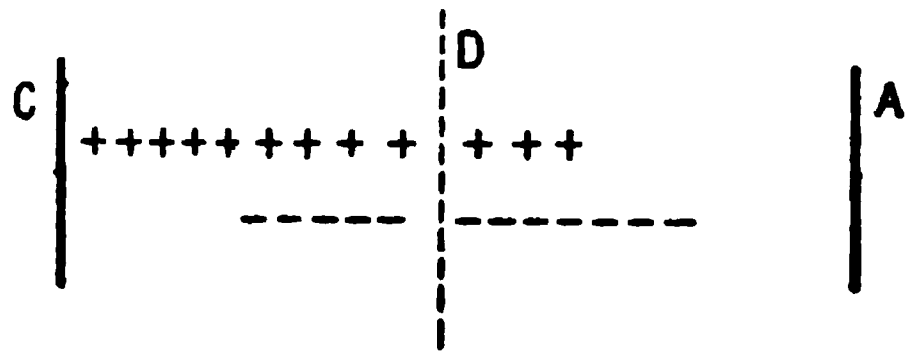


Fig. 101.

La concentration est devenue 3 dans le compartiment anodique, et elle est 5 dans le compartiment cathodique.

Il est facile de voir au seul examen de la figure que la concentration, dans l'un quelconque des compartiments, est proportionnelle à la vitesse des ions qui quittent ce compartiment. C'est ainsi que, dans le dernier exemple, le compartiment anodique perd les cathions qu'il

renferme, trois fois plus vite que le compartiment cathodique perd ses anions. C'est ainsi que la perte de concentration autour de l'anode, est trois fois plus grande qu'à la cathode dans des intervalles de temps égaux.

Il est bien évident que quoique les ions ne cheminent pas avec la même vitesse, il s'en décharge le même nombre aux deux électrodes dans le même temps.

Il est facile de voir qu'on peut déduire le rapport de vitesse des deux ions, de la connaissance de la concentration aux deux électrodes. Soit u la vitesse des cathions, et v, celle des anions; le rapport de vitesse est donné par l'expression :

$$\frac{\text{Perte anodique}}{\text{Perte cathodique}} = \frac{u}{v}$$

Il ne faut pas oublier que ce sont les cathions qui quittent l'anode, qui produisent la diminution de concentration autour de cette électrode.

La détermination pratique de ces diminutions de concentration se fait facilement à l'aide de différents dispositifs qui permettent d'isoler les électrodes par des cloisons perméables. Un des appareils les plus pratiques est celui que représente la figure. Il est tout en verre et, construit de telle sorte, qu'il ne nécessite pas l'emploi d'un diaphragme séparateur. L'appareil comprend deux chambres renfermant les électrodes, et réunies entre elles par un conduit étroit et aussi court que possible. La chambre la plus longue est fermée à son extrémité inférieure par un tube de caoutchouc, que serre une pince de Mohr. La cathode est disposée en C dans la chambre sphérique ; elle est constituée par une lame en argent fin, reliée par un fil d'argent au conducteur qui amène le courant.

Fig. 102.

L'anode est en A ; c'est une spirale de fil d'argent fin, écrasée sur elle-même comme un ressort de montre ; la portion de cette spirale qui sert à la relier au générateur du courant, est isolée par une gaine de verre, de sorte qu'il n'y a absolument que la partie terminale formant spirale qui puisse jouer le rôle d'électrode.

Cherchons la vitesse relative des ions NO^3 et Ag dans l'électrolyse d'une solution étendue de nitrate d'argent ; le choix de cet électrolyte trouve sa raison d'être dans la facilité d'analyse qu'il présente. A cet effet, introduisons dans l'appareil une solution étendue de ce sel, dont on prend le titre au préalable à l'aide d'une solution titrée de chlorure de sodium, et faisons passer un faible courant à travers le système, sans oublier de mesurer avec précision la quantité d'électricité qui traverse l'appareil ; quand on juge celle-ci suffisante, on soutire le liquide qui remplit le compartiment anodique, c'est-à-dire à peu près la moitié du liquide qui remplit l'appareil, et on y dose l'argent à l'aide de la même solution de chlorure de sodium que précédemment.

On constate qu'il y a diminution de concentration. Nous savons en effet que, dans ce cas, il se dissout, à l'anode, autant de ions qu'il s'en dépose à la cathode, et, en supposant que les ions marchent avec la même vitesse leur concentration resterait la même.

Connaissant la quantité d'électricité ayant traversé l'électrolyte, il est facile de savoir combien d'ions ont traversé le système, et de déterminer ce qu'aurait été la diminution de concentration à l'anode, dans le cas où elle aurait été insoluble.

Quant à l'état de la solution à la cathode, il suffit également de la soumettre à l'analyse ; pour cela, on la vide, à l'aide d'une pipette, dès la fin de l'expérience, puisqu'il y a eu dépôt d'argent, il y a un manquement, facile à déterminer.

Supposons par exemple, que le courant dirigé dans l'appareil eût été capable de déposer 32,2 milligrammes d'argent. Le dosage de l'argent dans la solution cathodique exprime une perte de 16,8 milligrammes. L élévation de la concentration à l'anode a la même valeur, attendu que la quantité totale d'argent dans le liquide ne bouge pas. Si aucun cathion Ag n'avait quitté le compartiment anodique, l'élévation de concentration aurait été de 32,2, de sorte que l'abaissement dû à la migration des cathions se trouve être :

$$32{,}2 - 16{,}8 = 15.4.$$

On a alors ;

$$\frac{u.(\mathrm{Ag})}{v.(\mathrm{NO^3})} = \frac{\text{Perte anodique}}{\text{Perte cathodique}} = \frac{15.4}{16{,}8} = 0{,}917$$

D'après le rapport de vitesse des ions d'une substance donnée, il est possible de calculer ce que nous avons appelé plus haut le *nombre de transport* des ions de cette substance.

S'il n'y a que les ions positif d'une substance qui cheminent, ce sont ces ions qui transportent l'électricité totale, et les ions négatifs ne prennent aucune part au transport. Si les deux ions cheminent dans l'électrolyte, ils participent tous les deux au transport électrolytique et comme chaque équivalent ionique à la même charge, la part de chaque sorte d'ion dans le transport est évidemment proportionnelle à la vitesse avec laquelle ils cheminent dans l'électrolyte.

On peut donc représenter par $\frac{u}{u+v}$, la part des cathions et par $\frac{v}{u+v}$, la part des anions. Ce sont là les nombres de transport de Hittdorf, et que nous avons représentés plus haut par n et $1-n$.

On peut donc écrire :

$$\frac{u}{v} = \frac{1-n}{n}$$

En posant $\frac{u}{v} = 2r$ cette expression peut être mise sous la forme

$$n = \frac{1}{1+r}$$

Appliquons cette expression au cas du nitrate d'argent, que nous venons de voir, on a :

$$n = \frac{1}{1+0,917} = 0,522.$$

Ce nombre peut se déduire également directement de la diminution de concentration aux électrodes vue plus haut, et qui est proportionnelle aux vitesses des ions. On a :

$$n = \frac{v}{u+v} = \frac{1,68}{1,54+1,68} = 0,522.$$

Loi de Kolhrausch. — Kohlrausch a déduit de ses recherches sur la conductivité des solutions salines, une relation très simple entre les facteurs de transport et les conductivités moléculaires.

Cette relation peut être mise sous la forme suivante :

Les conductibilités des sels neutres se composent additivement de deux valeurs, dont la première dépend uniquement du métal ou ion positif, et la seconde du radical acide ou ion négatif.

Soit une cuve électrolytique remplaçant deux électrodes distantes de 1 centimètre et de surface telle que le volume de l'électrolyte compris entre elles renferme juste une molécule de l'électrolyte. Considérons un plan parrallèle aux électrodes et situé entre elles, le nombre de coulombs traversant ce plan en une seconde est de $96.537 \times v$, v étant le nombre d'ions que traversent ce plan, le nombre d'ions est proportionnel au degré de dissociation δ et à la vitesse u, des calturies et v des anions.

En appelant k, un factum constant, on peut poser :

$$\mu v_1 = k.\,\delta\, u,$$
$$v_2 = k.\,\delta.\,v,$$

et les quantités d'électrodes transportées sont de

$$96.537.\,k.\,\delta.\,\omega\,dt \quad \text{et} : \quad 96.537.\,k.\,\delta.\,v.\,dt$$

l'ensemble du courant est de :

$$k\delta.\,96.537\,(u+v)$$

ou K.96.537, est une constante ; qu'on peut représenter par K et écrire :

$$K\delta\,(u+v)$$

Soit Δ la tension suivant uniquement au transport des ions, on peut écrire dans le cas des solutions très diluées, la relation suivante :

$$\mu = \frac{k}{\Delta}(u+v).$$

En appelant μ la conductivité moléculaire et U et V des nombres proportionnels aux vitesses relatives des ions positifs et négatifs. Les nombres u et v ne représentent naturellement pas la vitesse réelle des ions, si l'on utilise les unités électriques ordinaires pour évaluer la conductibilité moléculaire ; mais il est possible de calculer la valeur absolue de ces vitesse dans des cas particuliers.

Le tableau suivant renferme les différentes valeurs en centimètres-heures de cette grandeur, pour des solutions aqueuses, à 18°.

H	10,8	OH	5,6
K	2,05	Cl	2,12
NH^4	1,98	I	2,19
Na	1,26	NO^3	1,91
Ag	1,66	$C^2H^3O^2$	1,04

La vitesse de circulation des ions à travers de l'eau presque pure est

très faible. En conservant aux lettres leur signification précédente on peut écrire :

(1) $$\Delta = K\delta\,(u + v)\,\frac{1}{\mu}$$

d'où :

(2) $$\mu = \frac{K}{\Delta}\,\delta\,(u + v)$$

pour les dilutions suffisantes, on a :

(3) $$\mu_\infty = \frac{K}{\Delta}\,(u + v).$$

Or, puisque $\frac{K}{\Delta}$ est une constante, on a très sensiblement :

$$\mu_\infty = (u + v).$$

On déduit de ces expressions, un certain nombre de considérations intéressantes ; les équations (2) et (3) divisées, nous conduisent à la loi d'Oswald.

$$\delta = \frac{\mu v}{\mu_\infty}$$

et celle-ci, en remplaçant les lettres par leurs valeurs, tirées des équations précédentes, nous donne le moyen de déterminer la solubilité des substances dites insolubles. En effet on en tire :

$$\delta = \frac{\Delta}{K}\,\frac{\gamma}{p\,(u + v)}$$

$$p = \frac{\Delta}{K}\,\frac{\gamma}{u + v}$$

On peut supposer, en effet, que dans ces conditions δ devient égal à l'unité.

On en peut déduire, d'autre part, un procédé de mesure de la vitesse des ions. On a vu, en effet, un peu plus haut qu'on a :

$$\frac{n}{n - 1} = \frac{u}{v}$$

Ce qui permet d'écrire :

$$n = \frac{v}{u + v}$$

$$1 - n = \frac{u}{u + v}$$

$$v = n\,(u + v)$$

$$u = (1 - n)\,(u + v)$$

En remplaçant dans ces expressions les valeurs de $(v + v)$ déduites de l'expression (1) on en tire facilement des expressions qui permettent le calcul de μ_∞, et les vitesses de transport relatives des ions ; on a en effet :

$$v = \frac{1}{K\delta} \Delta n\mu$$

$$u = \frac{1}{K\delta} \Delta (1 - n)\mu$$

$$v_\infty = \frac{1}{K} \Delta n \mu_\infty$$

$$u_\infty = \frac{1}{K} \Delta (1 - n) \mu_\infty$$

On trouvera dans le tableau suivant quelques données relatives à la vitesse relative et absolue des principaux ions à 25°.

IONS	Vitesses relatives	Vitesses absolues en $\frac{cm}{sec}$ par $\frac{vol}{cm}$
H	32,5	0,00357
Li	39,8	0,00044
Na	49,2	0,00054
K	70,6	0,00078
CO	73,6	0,00081
Hg	59,1	0,00065
Te	69,5	0,00079
HO	16,7	0,00184
F	50,8	0,00056
Cl	70,2	0,00077
Br	73	0,00080
I	72	0,00079
NH^4	70,4	0,00079
ClO^3	59	0,00065
BrO^3	50,5	0,00056
IO^3	37,9	0,00042
IO^4	51,3	0,00056
H^2PO^4	33,5	0,00037
HCO^3	51,2	0,00056
1/2 SO^4	23,5	0,00081

Ce tableau peut servir à calculer, à l'aide de la LOI DE KOHLRAUSCH,

les conductibilités moléculaires à dilution infinie d'un électrolyte quelconque, pourvu qu'il ait ses ions dans le tableau. Ainsi pour le chlorure de potassium on a :

$$\mu_\infty = 70{,}6 + 70{,}2 = 140{,}8.$$

Dans certains cas, on peut déterminer expérimentalement la vitesse des ions; il faut, pour cela, s'adresser à des ions colorés; c'est ce qu'ont fait MM. Lodge et Witham; et le mode opératoire qu'ils ont adopté peut former le sujet d'une élégante expérience de cours.

On prend un tube en U, au fond duquel on soude un tube à entonnoir qu'on redresse verticalement; puis on introduit dans l'appareil une solution de nitrate de potasse; puis on verse, par le tube à entonnoir, une solution de permanganate de potasse additionnée d'urée destinée à en augmenter la densité. Arrivant par le fond, le permanganate ne se diffuse pas et joue le rôle de piston; il vient occuper environ un tiers de chacun des deux tubes. On opère de telle sorte que la conductibilité des deux solutions — nitrate de potasse, et permanganate de potasse — soit la même.

Fig. 103.

L'appareil étant disposé comme l'indique la figure 103 et muni d'une électrode dans chacun des tubes, on fait passer un courant d'assez haute tension, et l'on voit immédiatement la partie colorée se mettre en marche, en bloc, vers l'anode. La vitesse du déplacement de la surface de séparation correspond à la vitesse v des ions MnO^4 pour le voltage donné, vitesse qu'il est possible de mesurer. On conçoit que sous l'influence du courant, les ions MnO^4 se dirigent à travers le nitrate de potasse vers l'anode.

Quelle est l'influence du poids moléculaire des ions sur leur vitesse? D'après les recherches effectuées sur ce sujet par Bredig, il semble que quand on augmente le poids d'un ion complexe par substitution, celui-ci diminue de vitesse; il y a quelques exceptions à cette règle, il est vrai. D'autre part, on constate que la structure moléculaire joue également un certain rôle sur la vitesse des ions. Seuls, les ions de même structure et de même composition ont même vitesse.

La cause qui s'oppose à la vitesse uniforme des ions, est la résistance qu'offre l'électrolyte à leur passage : on conçoit que cette résistance varie suivant la forme extérieure et les dimensions de la molécule ionique. Cette résistance est le fait d'un frottement en étroite relation avec la viscosité interne du liquide, que nous avons étudié ailleurs.

On s'en rend facilement compte, en constatant que les causes qui influent sur la viscosité de l'eau ont une action de même ordre sur la vitesse ionique. C'est le cas, notamment, quand on ajoute de l'alcool à l'eau.

De même, quand la température d'un électrolyte croît, la résistance qu'il offre à la libre circulation des ions ou des molécules est diminuée. Il y a même une véritable proportionnalité entre ces différentes grandeurs. C'est ainsi qu'à partir de la température ordinaire, le frottement de l'eau diminue d'environ 2 à 3 pour cent, par degré centigrade.

On utilise parfois comme électrolyte, des gelées non-solides ; on peut se demander comment elles se comportent sous l'influence du courant et si elles n'opposent pas, à la libre circulation des ions, un obstacle presque insurmontable.

Préparons, par exemple, une solution d'un sel neutre additionné de 5 pour cent de gélatine, ou d'agar agar. Ce liquide se prend, par réfroidissement, en une masse consistante, et, qu'à première vue on serait tenté de classer parmi les corps solides, bien plutôt que parmi les liquides. La gelée a une grande viscosité intérieure, et cependant elle n'offre pas beaucoup plus de résistance au transport ionique que ne le fait la solution de l'électrolyte dans de l'eau pure. Il faut donc admettre que l'eau, dans ces circonstances, conserve inaltérées ses principales propriétés et demeure pratiquement fluide. La seule hypothèse réellement logique que l'on puisse faire, dans ces conditions, c'est d'admettre qu'en se solidifiant, la gélatine prend la forme d'une masse poreuse comme une éponge, qui retient l'eau par capillarité de la même façon qu'une éponge peut retenir l'eau dont on l'imbibe.

Les parois et les vases poreux dont on se sert pour les électrolyses ou pour les piles, n'opposent presque aucune résistance au passage des ions, et cependant les vases poreux, quoique imbibés des solutions où ils baignent, sont encore rigides, mais le liquide absorbé conserve toutes ses propriétés.

Méthode de détermination de la conductibilité moléculaire. — La détermination de la conductibilité moléculaire d'un électrolyte se ramène à la mesure de sa résistance r ; la conductivité est l'inverse de ce nombre. Pour obtenir la conductivité moléculaire, on

détermine la résistance d'un cube ayant un centimètre de côté, et on multiplie ce nombre par le nombre de centimètres cubes de la solution renfermant une molécule-gramme de l'électrolyte.

La mesure de la résistance se fait généralement à l'aide du dispositif connu, dit du pont de WHEATSTONE, mais qu'il est nécessaire de modifier. Il est d'abord impossible de se servir d'un courant continu, par suite des phénomènes dits de polarisation, que nous verrons bientôt. On prend un courant alternatif de haute fréquence, tel que celui que donne une petite bobine de RUMKORFF, actionnée par une petite pile au bichromate. Il est bien évident que, dans ces conditions, il ne peut être question de se servir d'un galvanomètre ; on a trouvé à le remplacer avantageusement par un téléphone. Ce téléphone se tait quand le circuit sur lequel il se trouve n'est parcouru par aucun courant.

Le système peut être disposé comme l'indique la figure (fig. 104). En S on place la cuve électrolytique ; on donne généralement à celle-ci la forme

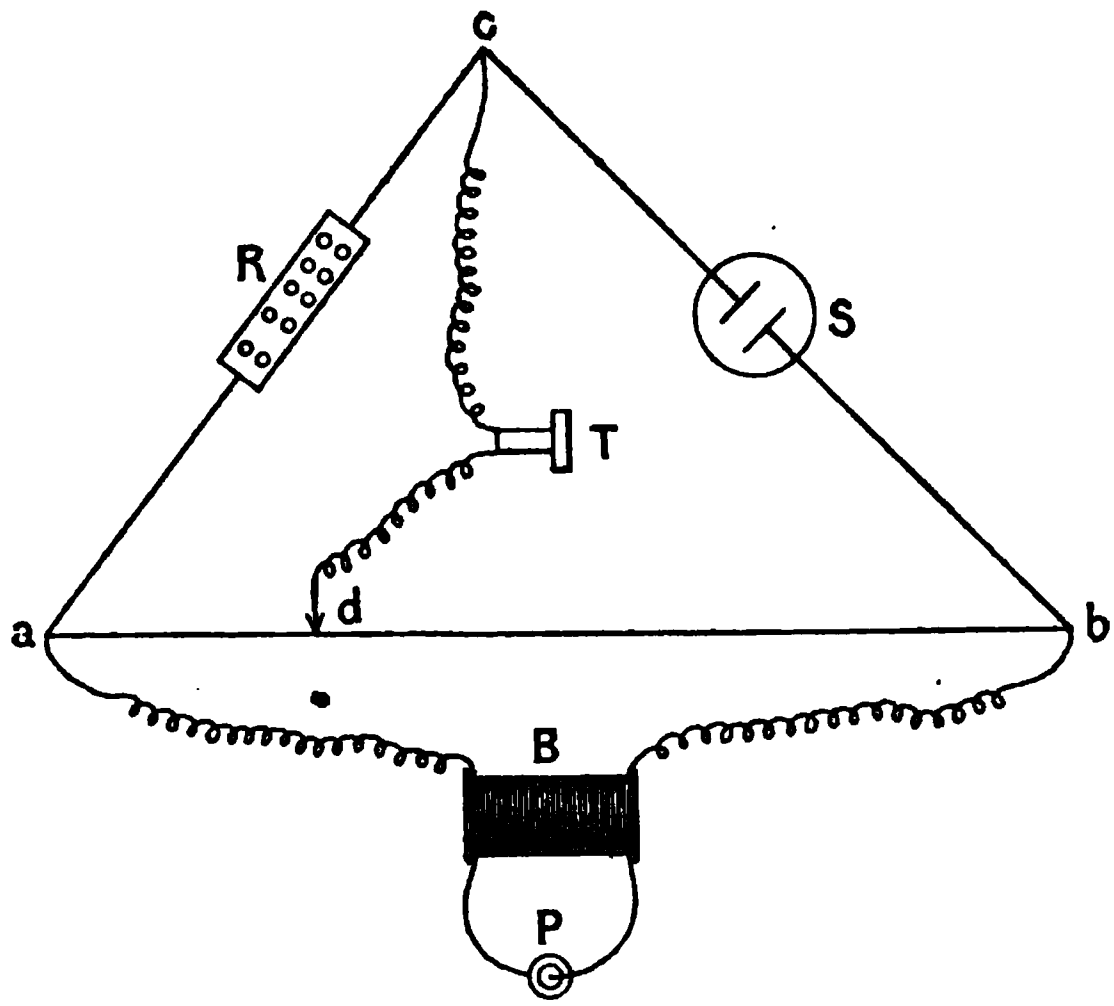


Fig. 104.

de la figure 104 proposée par ARRHÉNIUS et qui se suffit à elle-même ; en B est la bobine et sa pile ; et en T se trouve le téléphone, qui occupe une place indentique et analogue, à celle prise par le galvanomètre dans le dispositif ordinaire.

Les électrodes, qui plongent dans le liquide électrolyte, sont faits de disques de platine ayant presque le même diamètre que celui du vase

cylindrique ; et ils sont fixés à 1 centimètre l'un de l'autre. Ces deux disques sont en communication, comme l'indique la figure, (fig. 105) à l'aide de conducteurs isolés, avec les deux pôles du générateur, et sont fixés dans un couvercle en ébonite.

On peut évidemment diminuer le diamètre des disques en dimi- nuant d'autant le diamètre du cylindre. Il faut absolument que les électrodes platines ne soient pas polis, sans quoi l'extinction du téléphone ne se fait pas convenablement. Il est donc nécessaire de recouvrir les lames de platine d'une couche de platine finement divisé. On arrive à ce résultat, en opérant la platinisation des électrodes, en les prenant alternativement comme cathode dans une solution de chlorure platinique.

Fig 105. On cherche le maximum de silence du téléphone en faisant mouvoir le curseur *d* sur le fil *adb* ; ce fil est un fil de platine de diamètre uniforme, fixé sur une règle en bois de un mètre divisée en centimètres.

Il est bon de faire plusieurs déterminations à concentrations diminuant. D'autre part, il est nécessaire d'opérer à température bien constante; pour cela, on peut immerger le vase renfermant les électrodes dans un bain d'eau à 15° ou 18°, température que l'on note exactement.

Pour se servir de l'appareil, il est nécessaire de déterminer une fois pour toutes la capacité du vase électrolytique. A cet effet, on y introduit une solution de conductivité spécifique connue, et mettant le téléphone à l'oreille, on cherche le maximum de silence. Quand on y est, on sait que l'on a :

$$\frac{R}{ad} = \frac{S}{db}$$

d'où l'on déduit la résistance cherchée :

$$S = \frac{R db.}{ad}$$

d'où la conductivité :

$$C = \frac{ad}{R\, lb.}$$

Comme l'on connaît la conductivité de la solution utilisée. Soit C 1, on en tire :

$$C_1 = \frac{K ad}{R db.}$$

Le nombre K est une constante du vase à resistance ; et c'est par cette constante que doivent être multipliées les indications directes données par l'appareil.

Tension nécessaire à l'accomplissement des phénomènes électrolytiques

Loi d'Ostwald relative aux chaleurs d'ionisation. — Lorsqu'un métal se dissout dans un solvant, et passe à l'état d'ion positif, il emprunte forcément au milieu dans lequel il se dissout, ou à une cause extérieure, la charge positive qui lui est nécessaire. Si ce milieu renferme déjà des ions positifs ceux-ci peuvent céder, soit la totalité de leur charge, et alors se *précipiter* sous forme moléculaire ; soit ne céder qu'une fraction de leur électricité positive, et alors se *réduire*, c'est-à-dire encore, diminuer de valance.

Nous savons que dans une solution, les cathions sont toujours accompagnés d'anions ; il en résulte que, quand un *échange*, ou une *substitution* du genre de celle d'écrite plus haut, prend naissance, les ions négatifs, les anions, conservent leur charge.

Considérons le cas d'une électrolyse en employant comme anodes des anodes solides ; tel est le cas de l'électrolyte du nitrate d'argent en utilisant une anode en argent. Dans ce cas le courant fournit aux ions métalliques qui entrent en dissolution à l'anode, des charges positives, et il neutralise au contraire les ions métalliques chargés positivement, qui se précipitent à la cathode. Ici, les cathions reçoivent, d'une source extérieure, les charges positives qui les maintiennent en solution. Quant aux anions, leur rôle est purement figuratif, ils ne servent qu'à maintenir l'état d'équilibre.

Cependant il est des cas où l'on peut faire naître des anions et des cathions simultanément. Prenons une lame de fer et introduisons-la dans une solution d'iode; on obtient du bromure de fer qui dissocie, a des ions + et des ions — ; dans ce cas l'ion acide s'est formé à mesure qu'a pris naissance l'ion cathodique.

Un corps à l'état moléculaire, pour prendre l'état ionique, demande un certain effet thermique. On doit à Ostwald, d'importantes recherches sur ce sujet. On donne le nom de chaleur d'ionisation, à la chaleur absorbée pour le passage à l'état d'ion. Calculons cette chaleur.

Considérons à cet effet une réaction chimique ordinaire, telle que

la substitution du zinc au cuivre, qui peut être représentée par la réaction suivante :

$$Zn + CuSO^4 = Cu + ZnSO^4$$

L'expérience montre que cette réaction dégage 50,9 cal. et gagne à être écrite ioniquement comme suit :

$$(1) \qquad Zn + \overset{++}{Cu} + \overline{\overline{SO^4}} = \overset{++}{Zn} + \overline{\overline{SO^4}} + 50.\ \text{cal}\ 9.$$

Quelle est la signification de cette expression ? représentons par Jz_n et Jc_u les chaleurs d'ionisation, rapportées à une molécule-gramme. D'après ce que nous savons des phènomènes thermo-chimiques, si une molécule-gramme de zinc absorbe Jz_n pour passer à l'état d'ion $\overset{++}{Zn}$ elle dégagera la même quantité de chaleur en passant de l'état ionique, $\overset{++}{Zn}$, à l'état moléculaire simple Zn. Nous pouvont donc traduire l'expression (1) en langage ordinaire, et dire que la chaleur dionisation Jz_n d'une molécule de zinc diminue de la chaleur Jc_u, dégagée par le passage de l'ion $\overset{++}{Cu}$ à l'état moléculaire, est de 50 cal. 9 et écrire :

$$Iz_n - Ic_u = 50\ \text{cal}\ 9.$$

Jc_u déterminé expérimentalement, a été trouvé égal à — 15 cal. 8 ; il en résulte pour Jz_n la valeur + 35 cal 1. Le zinc dégage donc de la chaleur en s'ionisant.

La connaissance de ces chaleurs d'ionisation des éléments, conduit à d'intéressants résultats ; *a priori*, nous pouvons dire qu'un métal ayant une chaleur d'ionisation positive, se dissoudra avec facilité dans toutes sortes d'acides ou de bases, tandis qu'un élément ayant une chaleur d'ionisation négative exigera un milieu oxydant. Tel est le cas du zinc et du cuivre, que nous venons de voir.

La méthode précédente peut être généralisée ; d'où la loi suivante due à Ostwald : *Quand un metal se dissout dans la solution d'un autre metal, en précipitant ce dernier, la chaleur d'ionisation du premier metal est egale à la chaleur résultant de cette réaction, plus la chaleur d'ionisation du second métal.*

Cette règle n'est applicable qu'avec des éléments totalement dissociés. Elle est non seulement applicable aux métaux, mais aussi aux métalloïdes.

Nous donnons dans les tableaux suivants les chiffres obtenus par OSTWALD.

Eléments	Chaleur pour un ion-gramme monovalent	Eléments	Chaleur pour un ion-gramme monovalent
Lithium. . . .	+ 62,9	Chlore	+ 39,2
Rubidium. . .	+ 62,6	Iode	+ 13,1
Potassium . .	+ 62	Brome	+ 28,2
Strontium. . .	+ 59,9	Soufre	+ 6,3
Magnésuim. .	+ 54,5	SO^4	+ 107,2
Aluminium . .	+ 40,1	CO^3	+ 80,6
Ammonium. .	+ 32,8	SO^3	+ 75,6
Manganèse . .	+ 25,1	PO^4	+ 99,3
Zinc.	+ 17,5	HCO^3	+ 163,3
Ferreux. . . .	+ 11,1	HPO^4	+ 152,6
Ferrique . . .	+ 4,6	OH.	+ 54,5
Cadmium. . .	+ 9,2	NO^3	+ 49,0
Plomb	+ 0,25	NO^2	+ 27,0
Cuivrique. . .	+ 7,9	ClO^3.	+ 23,4
Hgdrogène . .	+ 0,45	BrO^3.	+ 11,2
Argent	+ 25,3	ClO^4.	+ 38,7

Force contre électro-motrice de polarisation. Loi de Nernst. — La loi d'OHM peut être traduite par une expression de la forme connue.

$$E = ir.$$

On donne à la quantité E le nom de force électro-motrice ; c'est là un fait connu et sur lequel nous ne saurions insister. Nous avons vu, tout au début, qu'appliquée aux conducteurs électrolytes, la loi d'OHM doit être traduite par une expression de la forme :

$$E = e + ri$$

dans laquelle *e* représente quelque chose de nouveau que nous allons définir avec rigueur, et auquel on a donné le nom de force *contre électromotrice de polarisation* ; comme il est facile de le voir, elle a un effet contraire à celui de la force électro-motrice, et elle tend à s'opposer au passage du courant.

On donne au produit *ir* ; le nom de *tension du bain*, c'est la seule qui soit dépensée pour vaincre réellement la résistance du bain ; elle est naturellement variable avec la nature du système électrolytique.

Quant à la force contre électromotrice *e*, elle représente la tension nécessaire pour transformer les ions en molécules, et les molécules de l'anode en ions, quand cette anode est soluble. Cette tension a son siège aux anodes, et est complètement indépendante des données variables du système électrolytique considéré.

L'étude de cette tension est assez délicate ; nous allons essayer d'en dégager ici les points principaux.

Plongeons un métal dans une solution saline de ce même métal : il est évident que les ions métalliques existant en solutions, exercent une pression osmotique sur le métal, lequel tend aussi à laisser dissoudre des ions.

On comprend facilement que si ces deux pressions sont équivalentes, il ne se produit aucun phénomène.

Soit P, la tension de dissolution du métal, et p la tension ou pression osmotique, et envisageons tous les cas possibles :

$$\begin{aligned} P &> p \\ P &= p \\ P &< p \end{aligned}$$

1er Cas $P > p$. — Il est manifeste que le métal se dissoudra ; mais il ne se dissoudra pas indéfiniment, car la tension p ira croissant à mesure que le nombre des ions dissous croîtra également. Mais nous savons, par ce que nous avons vu précédemment, que cette dissolution ne peut avoir lieu sans mise en mouvement des charges électriques, et il est manifeste que si aucune cause extérieure n'intervient, le métal se charge négativement, et ses ions posivivement.

2e Cas $P = p$. — C'est l'état d'équilibre ; c'est en même temps le cas des piles électriques, ainsi que nous le verrons plus loin.

3e Cas $P > p$ — Il est manifeste que les ions dissous tendent à prendre l'état moléculaire, c'est-à-dire à se précipiter sur le métal en lui cédant leur charge positive, à condition que ce métal puisse neutraliser cette charge.

Nernst s'est servi de ces données pour déterminer la tension de polarisation. Considérons le premier cas, le système est apte à fournir un travail égal à celui nécessaire pour faire passer les ions de la pression P, à la pression p.

Ce travail est donné, par molécule-gramme, par l'expression :

$$\mathfrak{C} = RT \log_e \frac{P}{p} \text{ kilogrammètre.}$$

Exprimons le travail en joules, en remplaçant T par l'expression εq, ou ε représente la tension électrique entre le métal et la solution ; on a :

$$\varepsilon Q = R \times 9.81 \times T . \log_e \frac{P}{p} \text{ joules.}$$

Expression d'où il est facile de tirer la valeur de ε, et l'on voit que cette valeur est *réglée par le rapport de la tension de dissolution de cette électrode, à la pression osmotique que possède l'ion métallique correspondant dans l'électrolyte*.

Il est facile de calculer la valeur de ε, puisqu'il s'agit d'une molécule, gramme. On trouve à 17^0 par exemple, en remplaçant les logarithmes naturels, par ceux de Brigg.

$$\varepsilon = \frac{0.0575}{n} \log . \frac{P}{p} = \text{volts.}$$

n est ici la valance de l'ion envisagé.

On voit immédiatement que ε croît en progression arithmétique, lorsque p diminue en suivant une progression géométrique. Cela revient à dire que ε est plus sensible aux variations de concentration.

Il est facile de voir que dans le cas ou $P < p$, ε a une valeur négative ; quand $P = p$, $\varepsilon = 0$.

La mesure de cette tension entre un métal et la solution d'un de ses sels se réalise très simplement, grâce à l'électrode normale d'Oswald. On construit facilement cette électrode comme suit : dans un flacon droit on introduit une légère couche de mercure, et on remplit le flacon d'une solution saturée de protochlorure de mercure, renfermant, en outre, une molécule-gramme de chlorure de potassium, par litre ; on ajoute quelques cristaux de protochlorure de mercure.

Le flacon est bouché par un bouchon laissant passer : 1^0 un tube de verre sur lequel on ajuste un caoutchouc qu'on remplit aussi de la solution ; 2^0 un fil de platine isolé en communication avec le mercure et constituant une borne du système.

La différence de potentiel ε, qu'on crée de la sorte entre le mercure et la solution, est de — 0.56 volt.

Pour utiliser cet appareil on fait plonger le tube de caoutchouc plein de liquide, dans la solution dans laquelle se trouve le métal, de façon que les liquides des deux systèmes soient en communication, et on mesure la différence de potentiel e, existant entre le mercure et le

métal considéré ; soit x, la différence de potentiel cherché, on a :

$$e = x - \varepsilon.$$
$$x = e - 0{,}56.$$

Nous donnons dans le tableau suivant quelques valeurs déterminées par NEUMANN.

Métaux	Solution du sel du métal à 1 molécule par litre		
	Sulfates	Chlorures	Nitrates
Magnésium .	+ 1.239	+ 1.231	+ 1 060
Aluminium .	+ 1.040	+ 1.015	+ 0 775
Zinc.	+ 0.524	+ 0.503	+ 0.473
Fer	+ 0.093	+ 0.087	—
Nickel. . . .	— 0.022	— 0.020	— 0.060
Hydrogène .	— 0.238	— 0.249	—
Cuivre. . . .	— 0.516	—	— 0.615
Argent. . . .	— 0.174	—	— 1.055
Platine. . . .	—	— 1.140	—

Application I. — Lorsque deux métaux sont chacun en contact avec un de leurs sels, la tension de polarisation qui existe entre ces deux métaux est donnée par l'expression :

$$\varepsilon = \frac{0.0575}{n} \log. \frac{P}{p} - \frac{0.0575}{n'} \log. \frac{P'}{p'}$$

où les lettres conservent respectivement la signification partielle que nous leur avons attribuée ailleurs.

Application II. — Dans le cas de l'affinage des métaux en électrochimie, ou dans toutes les applications galvanoplastiques, où l'on a une anode soluble, et une cathode du métal même de cette anode, sur lequel on effectue un simple dépôt électrolytique du métal pris à l'anode, on a :

$$P = P' \quad p = p'$$

la loi de NERNST donne : $e = o$.

C'est-à-dire que la tension de polarisation est nulle, et que le seul travail du courant est de transporter le métal de l'anode à la cathode, sans aucune dépense accessoire.

Force contre-électromotrice aux bornes d'une cuve électrolytique. Formule de Thomson. — Nous savons que la formule de régime d'un tel système est de la forme :

$$E = e + ri$$

pour évaluer *e*, *force contre-électromotrice* ou *tension de polarisation* aux bornes de la cuve, il suffit d'écrire que le travail électrique *eq* est équivalent à la quantité de chaleur totale W, mise en jeu dans le système par la formation d'une molécule-gramme.

Dans ces conditions $q = 96.537 + n$, n étant toujours la valance des ions, on a :

$$W = \frac{96.537 \times n \times e}{0.425 \times 981}$$

d'où l'on tire :

$$e = \frac{W}{n} \times \frac{1}{23.067}$$

e étant exprimé en volts.

Piles électriques. Etude sommaire de quelques systèmes

La meilleure définition qu'on puisse donner d'une pile est la suivante : une pile est un appareil à électrolyse, dans lequel la force contre-électromotrice, au lieu de s'opposer au passage du courant, tend au contraire à l'entretenir, et prend le nom de force *électromotrice* de la pile.

Nous savons que la valeur de cette force électromotrice dépend des phénomènes qui se passent dans l'électrolyse ; et qu'elle est liée à une dissymétrie soit dans le liquide, soit dans les électrodes ; pour que la pile fonctionne bien, il faut que cette dissymétrie soit durable.

Une pile comprend donc un vase électrolytique, deux électrodes, et au moins un électrolyte ; on donne le nom de *pôle positif* à l'électrode qui est au potentiel le plus élevé ; l'autre est le *pôle négatif*.

Les piles peuvent se grouper en différentes séries ; on adopte généralement la nomenclature suivante :

1° Piles à un seul liquide ;
2° Piles non reversibles à deux liquides ;
3° Piles à dépolarisant solide ;
4° Piles reversibles.

Premier groupe. — Il comprend une électrode soluble, généralement en zinc, et une électrode insoluble, généralement en cuivre, baignant dans une solution acide ; en réunissant le zinc au cuivre, on obtient un courant qui va du cuivre au zinc, extérieurement.

Le courant fourni par cette pile est peu intense et de courte durée ;

cela tient d'abord, à la résistance intérieure, qui croît par suite de la production de bulles d'hydrogène sur le cuivre, et à une diminution de la force électromotrice due encore à la même cause ; en sorte que la force électromotrice tombe rapidement. On dit que la pile se *polarise*. On augmente beaucoup la puissance de la pile et sa durée, en utilisant un liquide dit *dépolarisant*, liquide supprimant la cause de la polarisation, c'est-à-dire l'hydrogène. On prend généralement une solution acide de bichromate de potasse ; et comme le cuivre est attaqué dans ces conditions on le remplace par du charbon (Pile bouteille de GRENET, fig. 105).

Fig. 105.

Parmi les piles entrant dans ce système et en outre de la pile VOLTA et de la pile de GRENET ; on peut citer celles de JAMES WALKER, dont le pôle positif est un cylindre de charbon creux platiné, à l'intérieur duquel est placé le zinc ; la pile TYER, et surtout la pile MAICHE, dont la caractéristique réside dans l'emploi d'un pôle négatif formé de mercure et de morceaux de zinc, et dans laquelle l'acide est remplacé par une solution de chlorhydrate d'ammoniaque. Les piles à un seul liquide dépolarisant sont fort nombreuses. La réaction qui prend naissance dans le cas du dichromate, est la suivante :

$$Cr^2O^7K^2 + 7H^2SO^4 + 3Zn + Aq = 3SO^4Zn + Cr^2(SO^4)\,3K^2SO^4 + Aq.$$

Les piles utilisant ce mélange sont celles de TROUVÉ, de GRENET, etc. RENARD et KREBS utilisent une pile au bichromate, sans acide sulfurique, et renfermant de l'acide chlorhydrique.

Deuxième groupe. — Le liquide, dans lequel baignent les électrodes est séparé en deux par une cloison en terre poreuse, et chacune des électrodes baigne dans un compartiment isolé ; le dépolarisant oxydant se met dans le compartiment cathodique ; le zinc, baigne généralement dans une solution d'acide sulfurique. Le dépolarisant varie beaucoup. Dans la pile BUNSEN (fig. 106), formée d'un vase en terre vernie, d'un cylindre en zinc, d'un vase poreux et d'une lame de

charbon

Fig. 106.

charbon centrale; on met de l'acide azotique fumant dans le vase central autour du charbon. Cette pile est très constante, mais elle dégage des vapeurs nitreuses très nauséabondes et nuisibles; elle consomme juste la quantité théorique de zinc. C'est une des meilleures piles.

Poggendorff utilise comme dépolarisant une solution concentrée de bichromate de soude, qui remplace l'acide azotique de la pile Bunsen, dont on conserve la forme.

Cette pile ne dégage aucune vapeur nuisible, elle est assez constante.

On a proposé également l'emploi des hypochlorites comme dépolarisants.

Troisième groupe. — Les piles de ce groupe se rapprochent de celles du groupe précédent. Le pôle positif est entouré d'un dépolarisant solide. Elles sont construites de telle sorte qu'elles ne donnent lieu à aucune consommation de zinc, en circuit ouvert, et le liquide actif n'est pas acide.

Elles utilisent le bioxyde de manganèse ou l'oxyde de cuivre comme dépolarisant.

Le type de ces piles est l'élément Leclanché, (fig. 107); le pôle positif est une lame de charbon placée dans un vase poreux, et entourée de bioxyde de manganèse mélangé de charbon en grains. Cet ensemble plonge dans une solution de chlorhydrate d'ammoniaque. Le pôle négatif est un bâton de zinc qui plonge également dans cette solution. Ces piles sont de faible intensité, mais s'usent peu, et durent très longtemps; le bioxyde de manganèse se réduit lentement.

Fig. 107.

On en a fait de divers systèmes. Quelquefois on supprime le vase poreux qu'on remplace par des plaques de charbon et de bioxyde agglomérés; dans certains systèmes, dits piles sèches ou piles bloc, on fait absorber le liquide actif par de la cellulose ou du cofferdam; on obtient ainsi un tout étanche qu'on peut enfermer dans une botte.

Ces piles sont parmi les plus employées, car elles durent longtemps, et conviennent tout particulièrement aux travaux intermittents. Elles peuvent être régénérées en faisant circuler un courant de sens inverse à celui qu'elles produisent. Les piles à l'oxyde de cuivre sont connues sous le nom d'éléments de Lalande et Chaperon. L'oxyde de cuivre, sous forme d'aggloméré est appliqué contre deux plaques de tôle cuivrée qui forment le pôle positif; le zinc, de forme rectangulaire, est

disposé parallèlement à une petite distance de l'aggloméré, le tout plonge dans une solution de potasse. Une telle pile donne un courant intense constant, et de longue durée. La pile Gouy appartient à ce système.

Quatrième groupe. — Le type des piles reversibles est la pile ; dite de Daniell. Elles se compose de solutions de sulfate de cuivre et de sulfate de zinc, séparées par une cloison poreuse (fig. 108).

Dans la première solution, plonge une lame de cuivre (pôle positif) ; et dans la seconde, une lame de zinc (pôle négatif). Le courant va, extérieurement du cuivre au zinc. Le cuivre métallique se dépose sur la lame de cuivre, tandis que le zinc se dissout : la solution du sulfate de cuivre s'appauvrit, celle du sulfate de zinc s'enrichit. Pour maintenir la pile constante on dispose d'un artifice qui maintient constante la concentration de la solution de sulfate de cuivre.

Fig. 108.

On a proposé de modifier de bien des façons la construction de cette pile ; aussi la pile Daniell peut-elle servir de type de classe ; sa constance est remarquable, et c'est une des meilleures piles. Elle donne, toutefois, un courant peu intense.

Etude théorique des piles. — Dans l'étude que nous avons faite plus haut de la tension de dissolution électrolytique, nous avons vu que lorsque la pression de dissolution P d'un métal, est égale à la pression osmotique p, il y a équilibre entre la charge négative du métal, et la charge positive du liquide.

Etablissons un tel système, puis plongeons dans l'électrolyte un conducteur inattaquable et relions-le extérieurement, au métal, par un fil conducteur.

On constate dans ces conditions, que l'électricité négative du métal vient neutraliser, par l'intermédiaire de ce conducteur inattaquable, l'électricité positive des ions de l'électrolyte qui viennent se déposer sur le conducteur inattaquable. Il en résulte une rupture de l'état d'équilibre primitif ; le système se ramène au cas $P > p$, et il y a dissolution du métal soluble : de telle sorte que la décharge des ions de l'électrolyte sur le conducteur inattaquable se poursuivra indéfiniment ; il s'établira un véritable courant dans le circuit.

Le système ainsi réalisé est précisément un *élément de pile*. On donne le nom de *tension électrique* aux bornes, à la différence de potentiel existant entre le métal et le liquide. C'est cette différence de potentiel qui est la cause du courant. Il est manifeste que si les deux conducteurs étaient attaquables par le liquide, le courant de l'élément serait le résultat de deux différences de potentiel, savoir : différence entre le premier métal et l'électrolyte ; différence entre le second métal et l'électrolyte. Bref, il est toujours le résultat d'une différence de potentiel entre les deux métaux, et circule toujours du métal ayant le plus haut potentiel à celui qui a le plus bas potentiel. En général, l'un des deux conducteurs est inattaquable dans une pile ; c'est donc le premier cas qui est applicable.

Considérons maintenant, le cas ou $P < p$; nous avons vu qu'alors les ions métal se précipitent sur le métal plongé en lui cèdant leur charge positive, à condition, toutefois que le métal plongé reçoive de l'extérieur de quoi neutraliser ces charges positives ; or c'est là précisément ce qui se passe dans le cas de la pile DANIELL, qui nous l'avons vue au paragraphe précédent est constituée par une lame de cuivre qui plonge dans une solution de sulfate du même métal, reliée à une lame de zinc chargée négativement.

Application de la formule de Nernst. — La formule de NERNST s'applique au cas des piles dites reversibles, et aux piles dont les pôles sont formés du même métal, plongeant dans les solutions du même sel de ce métal à des degrés différents de concentration, formant ce qu'on appelle des *piles de concentration*.

Considérons le premier cas ; c'est celui de la pile DANIELL ; soit donc un tel élément en circuit fermé ; le travail qui se produit à l'intérieur du système est le suivant : d'une part le zinc se dissous en donnant des ions Z_n et se charge, de ce fait, négativement ; le cuivre, au contraire, se charge positivement du fait de la précipitation d'ions $\overset{++}{Cu}$ à

l'état moléculaire. On voit facilement que la formule de NERNST s'applique intégralement.

Voyons, maintenant, ce qui se passe quand on exprime e, en fonction, non plus des pressions p et p' des ions zinc et des ions cuivre, mais des concentrations C_1 et C_2 et de ces ions ; soit δ_1 et δ_2 les coefficients de dissociation ionique, le valeur de e est donnée par l'expression :

$$e = \frac{0{,}0575}{2}\left(\log\frac{P}{P}, \log\frac{C_1\,\delta_1}{C_2\,\delta_2}\right).$$

On voit que e diminue quand C_2 diminue et quand C_1 augmente. La théorie montre même que pour une valeur suffisamment faible, de C_2, le courant peut être inversé ; NERNST a montré que c'est ce qui a lieu, lorsqu'on ajoute à la solution de sulfate de cuivre assez de cyanure de potassium pour transformer les ions $\overset{++}{Cu}$ en ions complexes $Cu(CN)^4$.

Considérons maintenant le cas des piles de concentration ; dans ce cas P étant égal à P', la formule NERNST donne pour e la valeur :

$$e = \frac{0{,}0575}{2}\log\frac{C_1\,\delta_1}{C_2\,\delta_2}.$$

Ceci revient à dire qu'il n'y a que la concentration et la valeur des ions, qui influent sur la valeur de e ; on en déduit que tous les ions monovalents conduisent au même résultat.

Energie des piles. — Les piles fournissant un courant sont capables d'un certain travail.

Quelle est donc l'énergie d'une pile, et quelles sont les circonstances qui modifient cette énergie ? On a, évidemment, d'après ce que l'on sait des phénomènes électriques :

$$E = IR$$

R étant la résistance totale du circuit conducteur, liquides et métalliques.

Ce sont les réactions chimiques qui se passent dans la pile, qui entretiennent le courant, et, en particulier, la dissolution du zinc, dans la majorité des cas. Soit donc q la chaleur dégagée par la dissolution d'un équivalent de zinc. Le passage du courant d'intensité I dégage donc $\frac{I}{96537}q$, et cette chaleur doit se retrouver toute entière

dans le circuit, à la fois sous forme de chaleur dégagée suivant la loi de JOULE RI^2, ou en grandes calories $\frac{RI^2}{4170}$ et de chaleur fournie par l'effet PELTIER, soit $\frac{AI}{4170}$ grandes calories, soit au total $\frac{RI^2 + AI}{4170}$ cal. Cette quantité est égale à la chaleur produite dans la pile, et l'on peut écrire :

$$\frac{RI^2 + AI}{4170} = \frac{qI}{96537}$$

ou bien, en posant $RI = E$ et en divisant par I :

$$E = \frac{q}{23,1} - A.$$

Généralement, la quantité A est faible, et peut être négligée dans une première approximation.

L'énergie ainsi fournie par la pile se dépense, partie dans le circuit, partie dans la pile qui s'échauffe ; c'est là de l'énergie perdue.

I, étant l'intensité du courant, et r la résistance intérieure de la pile ; V la différence de potentiel aux bornes, on a :

$$V = E - Ir.$$

L'énergie dépensée ou utilisable dans le circuit extérieur est :

$$Ue = IR = I(E - Ir).$$

L'énergie dépensée dans la pile, est :

$$Ui = rI^2 + AI = I(E - V + A).$$

L'énergie totale est :

$$Ut = Ue + Ui = I(E + A).$$

Elle est égale à l'énergie mise en jeu par les réactions chimiques qui se passent dans la pile.

Le rendement de la pile est, naturellement égal à :

$$\frac{Ue}{Ut} = \frac{E - Ir}{E + A}.$$

Ce rendement peut, dans certains cas, être supérieur à l'unité.

Calcul de la force électromotrice. — Ce calcul est des plus simples, si l'on s'en rapporte à ce qui précède, et connaissant, d'autre part, les réactions qui engendrent le courant dans la pile elle-même. A titre d'exemple, calculons cette force électromotrice dans le cas de la pile DANIELL.

La réaction chimique qui engendre le courant est la suivante :

$$CuSO^4 + Zn = ZnSO^4 + Cu + 50 \text{ cal. } 5$$

Cette réaction dégage 50,5 calories par atome de zinc dissous, soit donc moitié moins par équivalent, soit donc 104.000 joules Or nous savons que la joule vaut un volt coulomb ; d'autre part, la loi de FARADAY nous dit que dans ce cas il y a un transport de 96.537 coulombs. Nous pouvons donc écrire :

$$96.537 \times E = 104.000$$
$$E = 1{,}08 \text{ volt.}$$

L'expérience confirme toujours, à peu de chose près, le calcul théorique conduit comme il vient d'être dit.

Piles étalons. — Ces piles sont très importantes, et jouent un grand rôle dans les mesures électriques. A titre de renseignement

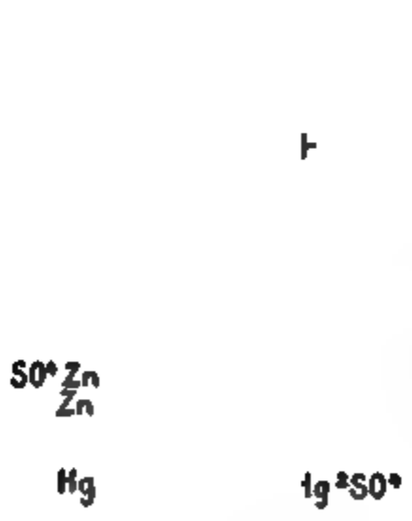


Fig. 109.

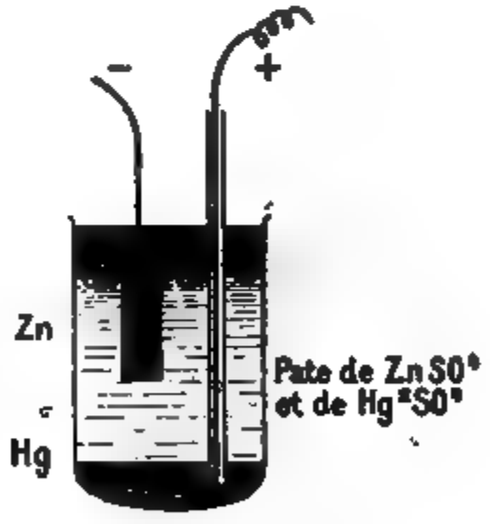


Fig 110.

général nous décrirons l'une de ces piles ; les conditions générales qu'elles doivent remplir sont les suivantes :

1° Constance de la force électromotrice ;

2° Variation connue avec la température ;

3° Force électromotrice identique pour toutes les piles du même modèle.

Elles sont construites sur le principe de la pile DANIELL ; la force électromotrice dépend :

1° De l'état de la surface des métaux ;

2° Du degré de concentration des solutions ;

3° De la température.

Pile Latmier-Clarck-Rayleigh. — Elle a la forme de la figure 111 ; ses éléments constituants sont : du zinc amalgamé dans le bas du tube de gauche (pôle négatif), une solution saturée de sulfate de zinc et de sulfate mercureux, du mercure (pôle positif).

La force électromotrice de cet élément est d'une grande constance ; il faut des matériaux rigoureusement purs ; et l'amalgame de zinc doit contenir 10 o/o de zinc ; il est solide, mais fond au-dessous de 200°. La force électro-motrice à 15° est de 1.434 volts internationaux à 1/100 près ; à zéro elle est de 1,4535. Enfin à une température t, de :

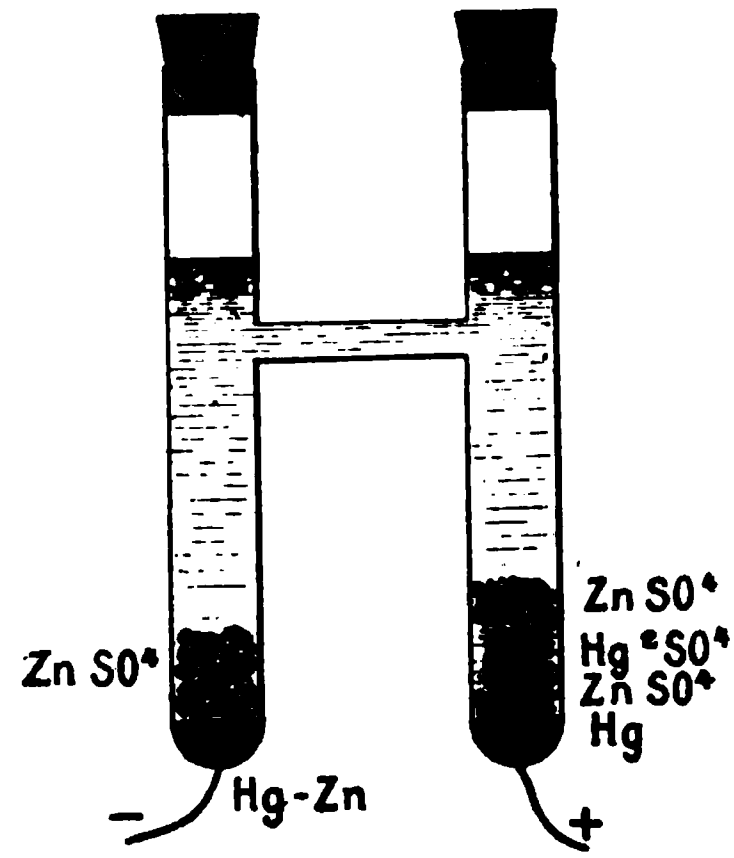


Fig. 111.

$$Et = 1,434\ [(1 - 0,0008\ (t - 15)]$$

soit :

$$Et = 1,434 \quad - 0,00115\ (t - 15).$$

On donne souvent à la Pile Clark l'une des formes des figures 109 et 110 et dont la dernière offre surtout l'avantage de fournir un courant assez intense.

Notions sur les accumulateurs électriques. — On donne le nom d'accumulateurs électriques à des appareils spéciaux, capables d'absorber l'énergie électrique d'une source extérieure ; de la transformer en énergie chimique dans une première période, dite période de charge ; et de restituer ensuite une certaine quantité de l'énergie première, par l'effet d'une transformation inverse, de l'énergie chimique en énergie électrique : c'est la période de décharge. Ils ont été

introduits dans la science et l'industrie par Gaston Planté. Le courant de décharge est le fruit d'un état de dissymétrie produit par le courant de charge.

En principe un accumulateur comprend : deux lames de plomb plongeant dans de l'acide sulfurique dilué. En lançant un courant électrique dans un tel système, il y a électrolyse de l'eau acidulée, et les produits de la réaction viennent réagir sur le plomb.

L'une des électrodes s'oxyde ; c'est celle qui fonctionne à la charge comme anode ; la cathode s'imprègne d'hydrogène. A la décharge, l'anode devient cathode et se réduit. La capacité d'un tel système est très faible ; pour augmenter cette capacité, on prépare les éléments artificiellement en les formant d'une carcasse en plomb antimonieux, qu'on recouvre, grâce à divers dispositifs, d'oxyde de plomb.

Dans ces conditions, un accumulateur chargé présente une plaque positive brun chocolat, essentiellement constituée de bioxyde de plomb, et une plaque négative, à l'aspect métallique, formée de plomb spongieux réduit. Il est bien entendu qu'un accumulateur comprend un grand nombre de plaques alternativement positives et négatives. A la décharge, la matière active positive se réduit ; elle devient de moins en moins foncée ; la plaque négative devient blanchâtre. L'hydrogène, provenant de la décomposition de l'eau transforme le bioxyde en oxyde, et l'oxygène qui se dégage à l'anode, oxyde le plomb spongieux.

A la fin de la décharge, on admet que la partie qui a travaillé à l'anode est transformée en sulfate, par suite de l'action de l'acide sulfurique sur l'oxyde de plomb formé d'abord. A la cathode, le bioxyde se transforme en oxyde PbO, qui est lui-même transformé en sulfate. La réaction de décharge est donc, en résumé, la suivante :

$$PbO^2 + 2H^2SO^4 + Pb = PbSO^4 + PbSO^4 + 2H^2O$$

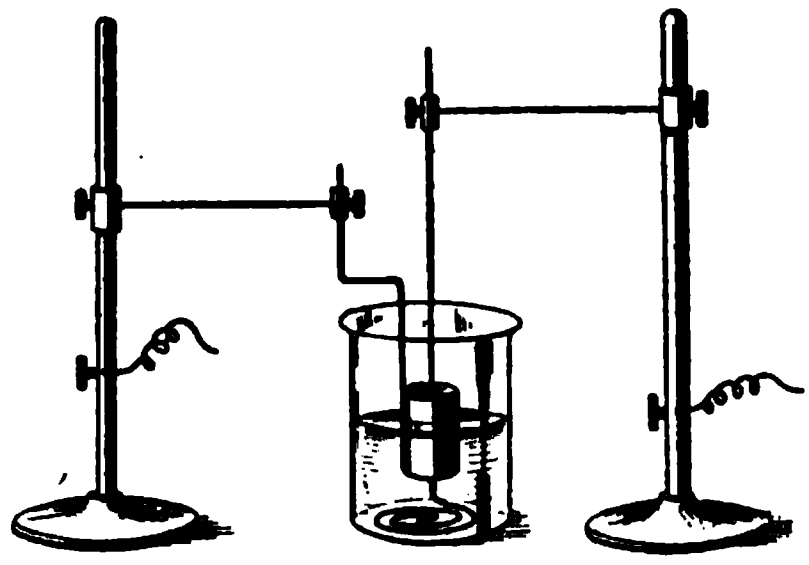
travail chimique qui est d'accord avec le rendement de l'appareil.

Nous n'entrerons pas ici dans l'étude détaillée de ces appareils. Ce que nous avons vu précédemment suffit pour en faire comprendre le fonctionnement ; le lecteur désireux de plus amples détails se reportera à l'ouvrage de M. F. Loppé, *Accumulateurs électriques* (Encyclopédie Leauté).

Principes de l'analyse électrolytique, — On a fondé une méthode d'analyse, à la fois très exacte et fort simple, sur la précipitation des métaux par le courant électrique.

Quand il s'agit d'une solution renfermant un seul métal, tel que du

cuivre, de l'argent ; l'opération est des plus simples : il suffit de disposer d'un courant convenable pour opérer l'électrolyse, et d'une anode insoluble en platine ; on pèse, au préalable, avec grand soin, la



Fig, 112.

cathode, qui peut être en cuivre, et on fait passer le courant ; il suffit de peser de nouveau la cathode, convenablement lavée et séchée, dès qu'il n'y a plus de cuivre en solution, pour connaître le poids du cuivre dissous dans l'électrolyse. Le dispositif employé est celui que représente la figure 112.

Quand il y a plusieurs métaux en solution et qu'on veut n'en isoler qu'un à la fois, l'opération est tout aussi simple, mais demande quelques précautions. Les principes qui guident dans cette opération sont les suivants, qui découlent directement de ce que nous avons précédemment vu :

A. *Tout sel métallique, de même que tout acide ou toute base, en solution aqueuse, se séparent électrolytiquement sous l'influence d'une tension minima déterminée, égale à la tension de polarisation. Cette tension varie avec la nature du sel, avec sa température, ainsi qu'avec sa concentration.*

B. *Etant données, en solution, différentes sortes d'anions et de cathions, il y a phénomène d'électrolyse, lorsque la tension électrique est suffisante pour mettre en liberté, à la fois l'un des cathions et l'un des anions présents dans l'électrolyse.*

D'après ceci, il suffira d'établir un tableau des tensions de polarisation anodiques et cathodiques, pour pouvoir appliquer l'électrolyse à la séparation électrolytique de tel composé qu'on voudra.

Nernst a dressé le tableau suivant qui se rapporte à des tensions ioniques normales :

Cathions		Anions	
	—		—
$\overset{+}{Ag}$	— 0,78	$\overline{I}$	— 0,52
$\overset{++}{Cu}$	— 0,34	$\overline{Br}$	0,94
$\overset{+}{H}$	— 0,0	$\overline{O}$	1,08
$\overset{++}{Pb}$	+ 0,17	$\overline{Cl}$	1,31
$\overset{++}{Ca}$	+ 0,38	$\overline{OH}$	1,68
$\overset{++}{Zn}$	+ 0,74	$\overline{\overline{SO^4}}$	1,9
		$\overline{HSO^4}$	2,6

Ce tableau permet de déduire la tension de polarisation de toute combinaison d'ions. On a ainsi, pour l'iodure de cadmium :

$$0{,}38 + 0{,}52 = 0{,}90 \text{ volt.}$$

Pour le chlorure de cuivre :

$$0{,}34 + 1{,}31 = 1{,}65 \text{ volts.}$$

Il est facile de voir qu'on peut aisément précipiter les éléments que sépare une assez grande différence de tension.

Il existe un troisième principe utile à connaître :

Lorsque dans un électrolyte contenant plusieurs sels métalliques, on ne veut précipiter qu'un métal déterminé, il faut rendre la concentration des ions de ce métal aussi grande que possible, par rapport à celle des autres métaux y compris l'hydrogène.

C'est là une application du principe de Nernst, que nous connaissons.

Remarque. — Il est facile de prévoir, comme l'a du reste fait Berthelot, les faits qui précèdent, de considérations thermochimiques. On établit facilement, en effet, que la décomposition des électrolytes doit s'opérer dès que la plus petite somme d'énergie nécessaire, c'est-à-dire prévue d'après les quantités de chaleur, est présente.

Voici quelques exemples ; on en trouvera d'autres dans les tableaux de thermochimie.

Eléments	Chaleur de formation en calories	Force électrolytique en volts
Eau.	34,5	1,500
Platine	26,8	0,721
Mercure	25,25	1,100
Argent	89,20	1,300
Cuivre	31,25	1,360
Nickel.	46,95	2,045
Fer.	50,05	2,185
Aluminium.	79,37	3,160
Magnésium.	93,55	4,080

Le principal avantage de l'analyse électrolytique est l'absence des manipulations si fastidieuses des méthodes gravimétriques ordinaires ; l'opération se borne à laver la cathode, à la sécher et à en déterminer l'augmentation de poids. Enfin, le résultat de l'analyse n'est plus ici un facteur constant de l'adresse de l'opérateur ; elle devient une opération méthodique qui ne demande en quelque sorte aucune surveillance. Cependant, on rencontre encore quelques difficultés ; et il reste à la pratique à préciser quelques points de la théorie. C'est ainsi qu'on ne peut guère isoler avec succès que les métaux lourds. Il convient de signaler que certains peroxydes, peuvent être obtenus à la cathode, et servir à des déterminations analytiques.

Force des acides et des bases

La théorie ionique va nous fournir le moyen de déterminer d'une façon précise, la force des acides et des bases, et d'exprimer cette force par un chiffre.

Rien n'est plus difficile, avec nos simples données chimiques, que de parler d'acides forts, d'acides faibles et de degrés d'acidité ; rien n'est au contraire plus simple, en adoptant les conventions de la théorie ionique, conventions que nous savons vraies, par tout ce qui précède et par les vérifications innombrables que nous offre le domaine chimique tout entier.

Notre expérience de tous les jours nous permet de dire que l'acide sulfurique est un acide fort, et que l'acide tartrique est un acide faible ;

les différences des propriétés de ces deux acides sont tellement nettes qu'aucun doute ne saurait subsister dans notre esprit ; mais il n'en est plus ainsi quand, au lieu de considérer des corps aussi dissemblables, nous nous adressons à deux acides à propriétés voisines.

Prenons l'acide chlorhydrique et l'acide azotique ; les moyens chimiques dont nous disposons, tels que déplacements réciproques, ne nous permettent pas de dire de l'un qu'il est plus fort que l'autre ; et cependant il est peu probable, il paraît même très invraisemblable qu'ils soient également forts l'un et l'autre.

Mais, nos procédés chimiques eux mêmes, nous conduiraient-ils à pouvoir affirmer que l'un de ces acides déplace l'autre en totalité, que nous ne saurions en déduire, en toute logique, quel est, toutefois, le plus fort des deux ; et effectivement, si la méthode du déplacement réciproque peut conduire parfois à des résultats définitifs, il convient de n'accepter ses conclusions qu'avec une grande circonspection. Quelques exemples montreront bien cet état de choses. Considérons le silicate de sodium ; si on le sature d'acide chlorhydrique, il se forme du chlorure de sodium et l'acide silicique est mis en liberté. Dans ce cas, l'acide chlorhydrique se montre plus fort que l'acide silicique ; cependant aux températures des fours à poteries, la silice — anhydride de l'acide silicique ; — décompose le chlorure de sodium intégralement. Dans ce cas, l'acide silicique se montre plus fort que l'acide chlorhydrique ; or, tous les faits de l'expérience de chaque jour, nous montrent jusqu'à l'évidence que la première conclusion seule est vraie.

Nous pourrions montrer par de nombreux autres exemples, que la méthode du déplacement ne conduit pas toujours à des résultats acceptables et, en tous les cas, que les résultats ne sont jamais que comparatifs, et ne peuvent nullement nous donner une idée du degré de force réel d'un acide ou d'une base.

Il suffit de signaler le cas de l'acide sulfhydrique, d'emploi courant en analyse, et qui déplace les acides sulfurique, chlorhydrique et nitrique de leurs sels, pour donner des sulfures *insolubles*, quoique à coup sûr ces acides soient plus forts que lui.

Quand on opère en solutions, le déplacement conduit toujours à un état d'équilibre ; de la connaissance de celui-ci on peut déduire la force relative et réciproque de chacun des deux acides en présence. On conçoit, toutefois, qu'il soit nécessaire de prendre certaines précautions pour ne pas détruire l'état d'équilibre, au profit de l'une ou de l'autre fraction de celui-ci. Deux méthodes, surtout, ont été en grande vogue, pour les déterminations de cet ordre ; ce sont la méthode thermochi-

que et la méthode dite d'Ostwald. Nous allons les résumer rapidement:

Méthode thermochimique. — Prenons du sulfate de soude dissous et de l'acide chlorhydrique dissous, et mélangeons les moléculairement. De deux choses l'une : ou bien il y aura réaction et cette réaction se manifestera par son effet thermique facile à traduire théoriquement, connaissant les chaleurs de formation du chlorure de sodium, du sulfate de soude et du sulfate acide de la même base; ou bien l'acide chlorhydrique sera sans action, d'où nul effet thermique. Les tables thermochimiques nous montrent que si l'acide chlorhydrique prend la place de l'acide sulfurique, l'action chimique est traduite par une transformation thermique représentée par la différence des chaleurs de formation, soit une absorbtion de 31,38 — 27,48 = 3,9 calories.

En faisant ce mélange, Thomsen a constaté une absorbtion de 3 cal. 36 par gramme-molécule. Ceci semble indiquer nettement que l'acide sulfurique est presque entièrement déplacé de sa combinaison avec la soude, et que l'acide chlorhydrique prend sa place. Si l'on admet que la chaleur absorbée est directement proportionnelle à l'action chimique qui intervient, il est possible de calculer la quantité de sulfate transformée en chlorure; elle est, en effet, de $\frac{3.36}{3.9} = 0.86$. Ce chiffre est trop fort, car une partie de l'acide sulfurique formé réagit sur le sulfate de sodium restant, pour donner du sulfate acide, qui se fait aussi avec absorbtion de chaleur; de telle façon que la quantité totale de chaleur, absorbée représente à la fois, celle due à la substitution de l'acide chlorhydrique à l'acide sulfurique, et celle due à la formation du sulfate acide.

Des expériences particulières ont montré qu'il fallait déduire de ce fait, 0 cal. 76 du nombre trouvé d'abord; la quantité de chaleur réellement absorbée par la substitution précédente est donc exactement de $\frac{3.6}{3.9}$, soit les deux tiers environ; dès lors, quand on met en présence d'une molécule de soude, un mélange d'une molécule d'acide chlorhydrique et d'une demi molécule d'acide sulfurique, l'acide chlorhydrique prend pour lui les 2/3 de la molécule de soude, et l'acide sulfurique seulement 1/3.

L'expérience inverse a été faite également — addition d'acide sulfurique à une solution de chlorure de sodium; — et elle a conduit à des résultats absolument comparables à ceux cités ci-dessus.

Du moment que l'acide chlorhydrique prend la plus forte part des bases qui lui sont offertes, il nous faut en conclure qu'il est le plus fort des deux acides.

Cette méthode est généralisable, et peut servir à déterminer la force approximative des divers acides. C'est ce qu'à fait THOMSEN, dans un travail de longue haleine. Il a établi, à ce sujet, une table des avidités des différents acides, d'après laquelle il est possible de dire immédiatement et à priori, de quelle façon une base se partagera entre deux quelconques des acides y figurant.

Table des avidités de quelques acides :

Acides	Avidités
Acide nitrique	100 —
« chlorhydrique. . . .	100 —
« sulfurique.	49 —
« oxalique.	24 —
« orthophosphorique .	13 —
« monochloracétique .	9 —
« tartrique.	5 —
« acétique.	3 —

Pour trouver un coefficient de partage, à l'aide de cette table, on procède comme suit :

Considérons une base quelconque et deux acides, l'acide sulfurique, et l'acide chloracétique.

Les acides se partageront la base suivant le rapport de leurs avidité. L'acide sulfurique prendra $\frac{49}{58}$ et l'acide chloracétique $\frac{9}{58}$.

Méthode d'Oswald.—Elle est dite aussi méthode volumétrique, et repose sur la mesure de variation de volume qui accompagne les réactions chimiques.

En principe, on détermine les volumes spécifiques des solutions avec grand soin, de façon à pouvoir mettre en évidence les variations de volume accompagnant les réactions chimiques.

C'est ainsi qu'on a trouvé que le volume d'une solution normale d'hydrate de soude, pesant un kilo, est de 950,688 cm^3, et celui d'une solution normale d'acide nitrique de 966,623 cm^3. Si, par le mélange

des solutions, il ne se produisait aucune modification de volume, celui-ci devrait être de 1.917.291 cm³.

Or, l'expérience montre que le volume expérimental est de 1.937,338 cm³. La neutralisation de l'acide nitrique par la potasse est donc accompagnée d'une augmentation de volume de 29.047 cm³. Des variations de volume analogues accompagnent toutes les réactions chimiques, et l'on peut déterminer le pour cent suivant lequel s'est faite une réaction chimique, par l'évaluation de la variation de volume à laquelle elle a donné naissance.

Nous n'insisterons pas d'avantage sur cette méthode ; il est facile de voir que, pour l'appliquer, il n'y a qu'à suivre une marche analogue à celle que nous avons vue dans le cas de la méthode thermochimique.

Ostwald a montré qu'on peut s'en servir pour construire une table des avidités des acides, et les nombres qu'on obtient ainsi sont analogues à ceux que donne la méthode thermochimique ; il est même très vraisemblable que les chiffres d'Ostwald sont plus rigoureux que ceux de Thomsen, par suite de l'incertitude inhérente aux méthodes thermochimiques.

Nous avons vu, en étudiant ailleurs l'influence des acides dans les phènomènes de catalyse, qu'on pouvait se servir de la vitesse catalytique de ces acides comme mesure de leurs forces respectives. Ostwald, s'est en particulier servi de cette méthode, pour étudier la force relative des acides, et notamment dans le cas de l'inversion du sucre de canne et de la catalyse de l'acétate de méthyl. En appliquant la formule connue :

$$\frac{dx}{dt} = K\,(A - x)$$

on détermine une série de constantes correspondant aux divers acides, constantes qui mesurent la vitesse d'action, et par anticipation, la force relative des acides.

Dans le tableau suivant, nous donnons les différentes valeurs obtenues par Ostwald à l'aide des méthodes que nous venons de voir.

	Avidité par variation de volume	Avidité par inversion du sucre	Avidité par catalyse de l'acétate de méthyle
Acide chlorhydrique. . . .	100	100	100
« nitrique	100	100	91,5
« sulfurique.	49	53	54,7
« oxalique.	24	18,6	17,4
« orthophosphorique .	13	6,2	—
« monochloracétique .	9	4,8	4,3
« tartrique	5	—	2,3
« acétique.	3	0,4	0,35

On voit immédiatement que l'ordre de puissance est le même dans chaque cas ; et, en particulier, on peut voir que les nombres qui indiquent la puissance accélératrice des acides sont très voisins, quoique les influences accélératrices se soient exercées sur des substances bien différentes au fond. Les nombres mesurant l'avidité diffèrent considérablement les uns des autres, mais la marche parallèle des résultats ne saurait échapper, ni être mise en doute, et on est parfaitement en droit de justifier le choix de la méthode, pour la mesure de la puissance relative des acides quoique, théoriquement, cette justification soit plus ou moins aléatoire.

Application de la théorie des ions

Comme nous le disons au début de ce chapitre, la théorie des ions nous fournit un moyen d'éta- blir avec rigueur la valeur de l'avidité des acides et des bases. Nous savons, en effet, par ce qui précède, que le caractère acide est le fait des ions H, et le caractère basique, le fait des ions OH. Nous voyons donc immédiatement, qu'il nous suffira de mesurer ces différents ions, pour en déduire la force absolue des acides.

Arrhénius a montré, en effet, que si on groupe les acides suivant l'ordre de leur puissance relative, ils se trouvent également groupés suivant l'ordre de leur conductivité électrique.

Il est facile de s'en rendre compte, au simple examen de la liste suivante.

	Constante d'inversion	Constante de conductivité
Acide chlorhydrique . . .	100	100
— nitrique	96	99,6
— sulfurique	54	65,1
— oxalique	18	19,7
— orthophosphorique.	6,2	7,3
— monochloracétique.	4,5	4,9
— tartrique	2,3	2,3
— acétique	0,4	0,4

La force d'un acide étant liée au nombre d'ions H qu'il renferme, et la conductibilité étant fonction de ce nombre, nous pouvons considérer la mesure de la force d'un acide comme ramenée à celle de sa conduc tibilité.

Du moment qu'il est très aisé de mesurer la conductivité électrique des solutions, cette méthode de déterminer la force des acides a remplacé pratiquement toutes les autres, particulièrement dans le cas des acides organiques faibles. Car alors il est possible de calculer une constante de dissociation suivant la formule que nous connaissons :

$$\frac{\delta^2}{(1-\delta)\,v} = K$$

et on admet, d'une façon très générale que, la valeur de cette constante représente la force de l'acide ; aussi lui donne-t-on souvent, pour cette raison, le nom de *constante d'affinité des acides*. Il faut se souvenir que la formule théorique de la dissociation ne s'applique qu'aux demi-électrolytes ; pour les électrolytes vrais, il est nécessaire de faire appel à la formule modifiée de RUDOLPHE, ou de VAN T'HOFF. On peut utiliser ces constantes empiriques comme des *constantes d'affinité*, pour les acides forts, car elles donnent, comme la formule vraie de la dissociation, une mesure relative de la dissociation des acides forts qui est indépendante de leur dilution ; mais cependant, elles ne sont pas encore entrées d'une façon bien générale, dans la pratique.

Du moment que le degré de dissociation ne peut pas dépasser le chiffre 100, nous nous trouvons avoir une limite naturelle de la force des acides. Cette limite est atteinte à une dilution moderée, pour quelques acides monobasiques qui sont, dès lors, parmi les plus forts que nous puissions rencontrer en solution aqueuse. Ce sont les acides chlorhydrique, bromhydrique, iodhydrique, nitrique et chlorique,

parmi le acides minéraux ; et les acides alcooyl sulfurique. tels que le sulfate d'éthyle, et les acides sulfoniques, tels que l'acide benzène sulfonique, parmi les acides organiques.

Aucun acide bibasique n'est aussi fort que ces acides monobasiques, l'acide sulfurique étant le plus fort des acides bibasiques. Les acides gras, tels que l'acide acétique sont beaucoup plus faibles que ces acides.

Naturellement, nous nous souviendrons ici de tout ce que nous avons appris dans l'étude de la dissociation ; et en particulier, il convient de noter, qu'à de très grandes dilutions, la différence entre la force des divers acides commence à s'atténuer, par suite de l'uniformité de dissociation à dilution infinie.

Partage d'une base entre deux acides.—Nous avons traité ce problème sommairement ailleurs, ; nous allons l'examiner de nouveau, ici. Considérons deux acides, HA, et HA′, obéissant à la loi d'Ostwald, et étudions comment une molécule monovalente de chacun de ces deux acides, se partage une molécule, d'une base telle que la soude. Appelons x la quantité d'alcali neutralisée par l'acide AH ; la quantité neutralisée par l'acide A′H sera $(1 - x)$; soit encore h la quantité d'ions H existant en solution, et d le facteur commun de dissociation aux deux sels de soude N*a*A et N*a*A′. Les données du problème peuvent être résumées dans le tableau suivants :

N*a*A.	x, du quel $(1 - d)\,x$ sont à l'état non dissocié.
N*a*A′	$(1 - x)$ dont $(1 - d)\,(1 - x)$ sont à l'état non dissocié.
HA	$(1 - x)$ qui pratiquement n'est pas dissocié.
HA′	x, qui, pratiquement, n'est pas dissocié.
H ions	h, une très petite quantité provenant des acides AH et A H.
N*a* ions.	$d\,(x + [1 - x]) = d -$ venant de N*a*A et de N*a*A′.
A ions	dx provenant presque tout de N*a*A.
A′ ions	$d\,(1 - x)$ provenant en presque totalité de N*a*A′.

En appliquant la loi d'Ostwald aux deux acides AH et A′H nous avons les deux équations d'équilibre :

$$(1) \qquad \frac{h d\,x}{(1 - x)\,v} = K$$

$$\frac{hd\ (1 - x)}{xv} = K'. \tag{2}$$

qui, par division nous donnent :

$$\frac{x^2}{(1 - x)^2} = \frac{K}{K'} \tag{3}$$

c'est-à-dire :

$$\frac{x}{1 - x} = \sqrt{\frac{K}{K'}}. \tag{4}$$

Autrement dit, le rapport des avidités de deux acides est égal à la racine carrée du rapport de leur constante de dissociation.

Cette dernière expression peut-être mise sous une forme un peu différente en considérant les coefficients de dissociation δ et δ' des deux acides AH et A'H, et en se rappelant que les acides considérés suivent la loi d'Oswald et se dissocient peu ; on a :

$$\frac{\delta^2}{\delta v} = K$$

$$\frac{\delta'^2}{\delta v} = K'$$

divisant l'une par l'autre, on a :

$$\frac{\delta_2}{\delta'_2} = \frac{K}{K_2}$$

Or, d'après l'équation (3) on peut écrire :

$$\frac{x^2}{(1 - x)^2} = \frac{\delta^2}{\delta'^2}$$

$$\frac{x}{1 - x} = \frac{\delta}{\delta'^2}$$

On a appliqué également, une méthode de mesure directe de la puissance des bases, reposant sur la vitesse avec laquelle elles saponifient l'acétate de méthyle.

Nous savons que dans ce cas encore, il s'agit d'une intervention ionique ; les résultats obtenus de cette façon nous permettent de grouper les bases dans l'ordre suivant :

Hydrate de lithium.	100
« de soude	99
« de potassium	98
« de thallium	89
« tétra-éthylammonium. . .	75
« triéthylammonnium . . .	14
« diéthylammonium	16
« éthylammonium	12
« d'ammonium	2

La recherche de la puissance ou force d'une base est en tous points indentique à ce que nous venons de voir pour les acides.

Le partage d'un acide entre deux bases, l'action accélératrice des différentes bases sur les réactions chimiques et les conductivités électriques de différentes solutions équivalentes alcalines, conduisent à des résultats identiques à ceux que nous venons de voir dans le cas des acides; et ceci ne nous surprend nullement, car nous savons que la force des bases est fonction des ions OH, qu'elles renferment.

Le rapport de partage d'une base entre deux acides, est pratiquement égal au degré de dissociation des acides considérés isolément à la même concentration; ou en d'autres mots, *est pratiquement égal au rapport des conductivités électriques des acides. prises dans les mêmes conditions de dilution.*

Phénomènes d'hydrolyse aqueuse. — Dans tout ce qui précède nous avons montré que l'eau est un électrolyte excessivement faible et tellement faible, qu'il a fallu les recherches extrêmement minutieuses de KOHRLAUSCH et HEYDWEILLER pour établir définitivement la réalité de la dissociation ionique de l'eau, c'est-à-dire sa nature conductrice.

Cette dissociation prend naissance suivant la formule :

$$H^2O \rightleftarrows \overset{+}{H} + \overline{OH}$$

On en déduit que l'eau peut se comporter soit, comme un acide par suite de son ion $\overset{+}{H}$, soit comme une base par son ion $\overline{OH}$. Cette dissociation de l'eau à une grande importance dans les phénomènes d'hydrolyse.

On donne le nom de *phénomène hydrolitique* à certaines décompositions de nature particulière que subissent dans l'eau les sels d'acides forts et de bases faibles, ou d'acides faibles, et de bases fortes.

Dans le phénomène d'hydrolyse, l'eau, solvant acquiert une réaction, soit nettement acide, soit nettement alcaline. Le sel se trouve décomposé en ses propres constituants qui se dissocient suivant leurs bases propres.

Tel est le cas des chlorures ou nitrates d'aluminium, de cuivre, de zinc ; des sels d'aniline, de pyridine, d'urée. Si l'on a affaire à une base aussi faible que la diphénylamine, l'eau peut en provoquer presque intégralement la scission, en acide et base libre.

La cause de ces réactions est, comme nous le disions plus haut, l'action décomposante de l'eau. Agissant sur un sel, tel qu'un carbonate, elle donne une réaction analogue à la suivante :

$$Na^2CO^3 + 2H^2O = 2NaOH + H^2CO^3.$$

La base et l'acide se trouvent produits en quantités équivalentes, mais la base étant une base forte, se trouve être fortement dissociée, tandis que l'acide étant un acide faible, est à peine dissocié. La base introduit donc dans le liquide des ions OH en quantité relativement grande, tandis que l'acide ne libère que quelques ions H. Il y a donc un grand excès relatif d'ions OH, par rapport aux ions H, et la solution a, par suite, une réaction alcaline. Ceci est d'autant plus manifeste que selon toute probabilité, ce n'est pas l'équation précédemment donnée qui prend naissance, mais bien la suivante :

$$Na^2CO^3 + H^2O = NaOH + NaHCO^3.$$

Or, le sel acide ne donne aucuns ions H, de telle sorte que pratiquement, l'ensemble des ions OH produits par l'hydrolise, reste en solution et fonctionne basiquement.

La réaction alcaline des solutions aqueuses de savon, est dû à la dissociation hydrolitique du savon, sel alcalin des acides stéariques et palmitiques, qui sont des acides faibles.

Dans le cas du chlorhydrate de phénylammonium, c'est l'inverse qui se produit.

La base libre, l'hydrate de phénylammonium qui se produit, suivant l'équation :

$$NH^3 (C^6H^5) Cl + H^2O = NH^3 (C^6H^5) OH + HCl$$

est une base très faible, donnant très peu d'ions. L'acide produit se trouve être d'autre part, presque totalement dissocié ; de telle sorte que nous nous trouvons en présence d'un excès très important d'ions H qui communiquent au liquide une réaction acide.

En considérant une série de sels de bases faibles avec un même acide fort, la mesure du coefficient d'hydrolyse peut renseigner sur la force relative des bases.

La détermination du coefficient d'hydrolyse ne peut être obtenue que par une méthode physique, n'influant pas sur l'état d'équilibre. On peut utiliser une des méthodes vues dans le chapitre précédent, et en particulier la mesure des constantes de catalyse.

CHAPITRE XVII

APPLICATION DE LA THÉORIE DES IONS LES PRINCIPES SCIENTIFIQUES DE LA CHIMIE ANALYTIQUE

Nous n'avons pas la prétention de faire ici une leçon de chimie analytique, où les caractères des acides et des bases seront exposés comme, par exemple, dans un traité d'analyse qualitative ; nous voulons montrer, hâtivement, à quels résultats merveilleusement clairs, à quelles solutions élégantes, peut nous conduire la théorie des ions, c'est-à-dire la théorie électrochimique qui a été développée dans le chapitre précédent ; quand on l'applique aux données de l'analyse chimique.

On sait qu'on prononce l'identité des espèces, quand elles ont un certain nombre de caractères identiques, et que l'on en déduit qu'elles se ressemblent aussi par toutes leurs autres propriétés ; étant données différentes solutions, si l'iodure de potassium donne, dans chacune, un précipité rouge soluble dans un excès du précipitant, nous conclurons hardiment que ces différentes solutions renferment du mercure.

C'est généralement grâce à une modification chimique appropriée des produits, que l'analyste parvient à reconnaître les corps en présence desquels il se trouve. Ces réactions se passent, d'une façon très générale, en milieu aqueux. Or, nous savons maintenant que les sels, les acides et les bases, en solution aqueuse, sont dissociés plus ou moins complètement en leurs parties constitutives ou ions.

Nous avons vu ce que sont ces ions ; ils correspondent grossièrement aux radicaux de l'ancienne théorie de Berzélius.

Sachant qu'il y a des ions dans les solutions soumises à l'analyse, et dans le cas des électrolytes considérées en solutions assez étendues, qu'il n'y a que des ions, nous pouvons poser comme un axiome *a priori*, que les réactions analytiques sont des *réactions d'ions*.

L'expérience vient confirmer en tous points cette définition *a priori*. Considérons une série de chlorures solubles ; ils renferment des ions

chlore Cl, et précipitent tous par le nitrate d'argent dissous ; qui renferment des ions Ag. De même, considérons des chlorates dissous ; ils renferment du chlore eux aussi, mais pas sous forme d'ions simples ; ils ne *précipitent pas* par le nitrate d'argent. Nous savons, en effet, que lorsque des ions viennent à faire partie d'un ion composé, ils perdent leurs caractères ordinaires.

Considérons encore, par exemple, la précipitation du sulfate de baryte, quand on ajoute de l'acide sulfurique ou un sulfate soluble, c'est-à-dire des ions $\overline{\overline{SO^4}}$ à une solution d'un sel soluble de baryum, tel que le nitrate.

Les radicaux positif et négatif échangent leurs partenaires ; et s'ils y parviennent, c'est uniquement parce qu'ils sont à l'état d'ions libres ; de sorte que la précipitation du chlorure de baryum est uniquement le résultat de l'union des ions $\overset{++}{Ba}$, avec les ions $\overline{\overline{SO^4}}$.

Considérons aussi la précipitation du cuivre par l'hydrogène sulfuré ; la précipitation n'a pas lieu dans toutes les conditions. Le précipité se fait chaque fois que l'hydrogène sulfuré est mis en présence d'un ion $\overset{++}{Cu}$; il se précipite du sulfure de cuivre noir. Mais si le cuivre cesse d'être sous forme ionique $\overset{++}{Cu}$, c'est-à-dire si, dans une molécule plus complexe, il vient à faire partie d'un ion lui-même complexe, dans ce cas on ne retrouve plus les réactions de l'ion simple $\overset{++}{Cu}$. C'est notamment le cas, quand on ajoute du cyanure de potassium à la solution d'un sel de cuivre, et en quantité telle, que le précipité d'abord formé se dissolve ensuite ; le cuivre entre en solution sous la forme d'un cyanure double $2KCN.Cu(CN)^2$. Dissous dans l'eau, ce corps se dissocie en deux ions K+, et en un ion doublement chargé $\overline{\overline{Cu(CN)^4}}$. Dans cette solution, on voit que le cuivre n'existe plus sous la forme d'ion simple, mais sous une forme complexe, et il s'ensuit que, conformément à ce que nous avons dit plus haut, l'hydrogène sulfuré ne précipite plus le cuivre de cette solution. On met à profit cette circonstance, en chimie analytique, pour séparer le cuivre du cadmium. On ajoute, pour cela, du cyanure de potassium à la solution de ces deux métaux. Le cadmium donne bien, lui aussi, un cyanure double complexe en présence d'un grand excès de cyanure, mais cet ion complexe est beaucoup moins stable que l'ion cuivrique correspondant. Ces ions complexes ont, en effet, une grande tendance à se scinder en ions plus simples, d'après les schémas suivants :

$$Cd(CN)^4 = Cd(CN)^2 + CN$$
$$Cd(CN)^2 = Cd + 2CN^2.$$

Aussi l'hydrogène sulfuré, qui est sans action sur le cyanure double de cuivre, précipite intégralement celui de cadmium.

L'influence de ces ions complexes, où l'ion spécifique n'est plus libre, se retrouve partout; c'est ainsi que le ferrocyanure de potassium ne jouit d'aucune des réactions ordinaires des sels de fer.

Il en est de même du cyanure double d'argent et de potassium, et de l'hyposulfite double d'argent et de sodium, qui ne donnent plus aucune des réactions caractéristiques des sels d'argent. Dans ce cas encore, l'argent appartient à un ion complexe qui est stable. Les charges électriques des ions, sont la raison d'être de leurs caractères spécifiques, et une modification dans ces charges change totalement leurs propriétés. C'est ainsi que les réactions de l'ion ferreux Fe^{++} sont entièrement différentes de celles de l'ion ferrique Fe^{+++}; de même, les réactions de l'ion du permanganate $\overline{MnO^4}$, diffèrent beaucoup de celles de l'ion de manganate $\overline{\overline{MnO^4}}$. L'addition d'une charge positive ou la neutralisation d'une charge négative, correspond à ce que nous appelons conventionnellement une *oxydation*; de même, la neutralisation d'une charge positive ou l'addition d'une charge négative, correspond à une *réduction* On dit, de la sorte, qu'on oxyde un sel ferreux quand on le transforme à l'état de sel ferrique, en ajoutant une charge positive à l'ion fer. D'autre part, on réduit le permanganate à l'état de manganate, en ajoutant une charge négative à l'ion $\overline{\overline{MnO^4}}$.

Considérons ce mécanisme de plus près dans le cas d'un sel de fer, par exemple dans le passage d'un sel ferreux à l'état de sel ferrique :

$$2FeSO^4 + H^2SO^4 + Cl^2 = Fe^2(SO^4)^3 + 2HCl.$$

Nous pouvons admettre que tous les électrolytes sont entièrement dissociés et écrire cette formule sous la forme :

$$2Fe^{++} + 2H^{+} + 3\overline{\overline{SO^4}} + Cl^2 = 2Fe^{+++} + 2H^{+} + 3\overline{\overline{SO^4}} + 2\overline{Cl}$$

qui devient en éliminant les termes communs:

$$2Fe^{++} + Cl^2 = 2Fe^{+++} + 2\overline{Cl}.$$

Il y a donc — ioniquement parlant, — uniquement création de nou-

velles charges positives et négatives. En prenant une charge positive supplémentaire, l'ion ferreux passe à l'état de ion ferrique. Il y a, en même temps, passage du chlore atomique à l'état d'anion. Dans ce cas, il n'y a pas eu fixation d'oxygène, et ce n'est que par analogie qu'on peut dire qu'il s'agit d'un processus d'oxydation. Quand il y a réellement intervention d'oxygène, la composition est modifiée en même temps que les charges électriques des ions, et la conception ionique n'est plus applicable à l'équation totale ; il faut partager celle-ci en groupes, et ce n'est qu'à ceux de ces groupes qui sont invariables, que peut s'appliquer la théorie.

Considérons, par exemple, l'oxydation d'un sel ferreux en sel ferrique par le dichromate de potassium, réaction qui peut être effectuée à une dilution telle que tous les électrolytes se trouvent dissociés ; l'équation chimique ordinaire peut être mise sous une forme ionique :

$$\overset{++}{6Fe} + 14\overset{+}{H} + 2\overset{+}{K} + \overline{\overline{6SO^4}} + \overline{\overline{Cr^2O^7}} =$$

$$= \overset{++}{6Fe} + 2\overset{+}{K} + \overset{+++}{2Cr} + \overline{\overline{13SO^4}} + 7H^2O.$$

Ici encore on voit bien le passage de l'ion ferreux à l'état d'ion ferrique.

Un métal, en se dissolvant, prend une forme ionique, et doit se charger positivement ; et, ce faisant, il agit de la sorte comme un agent réducteur. Considérons, en effet, l'action de l'acide sulfurique sur l'étain :

$$Sn + H^2SO^4 = SnSO^4 + H^2$$

soit :

$$Sn + 2\overset{+}{H} = \overset{++}{Sn} + H^2$$

l'étain a été *oxydé* à l'état d'ion, chargé positivement, tandis que l'hydrogène a été ramené de l'état d'ion positif à l'état moléculaire : il a été réduit.

Grâce à la théorie des ions, il est possible d'appliquer à l'analyse chimique et, d'une façon des plus rationnelles, les lois des équilibres chimiques : la loi de l'influence des masses que nous avons traduite dans le cas des ions par l'expression :

$$\frac{\delta^2}{(1-\delta)\,v} = K$$

la loi des équilibres hétérogènes, autrement dit : les concentrations de

chaque corps dans deux états voisins, sont dans un rapport constant ; la loi des produits de solubilité :

$$\frac{ab}{c} = K$$

où a et b désignent la concentration des ions, et c celle de la partie non dissociée, principe d'une simplicité extrême et qui résume à lui seul toute la théorie des précipités. Nous avons vu qu'il peut être mis sous la forme : *Toutes les fois que dans un liquide le produit de solubilité d'un sel solide est dépassé, la solution est sursaturée par rapport au sel solide ; toutes les fois que le produit de solubilité n'est pas atteint, le produit exerce encore sur le solide une action dissolvante.*

Ou bien encore, sous celle-ci, dont les applications analytiques sont plus immédiates : *Lorsqu'un précipité est un électrolyte, on peut diminuer sa solubilité tout simplement en ajoutant à la solution un autre électrolyte ayant un ion commun avec lui.*

Nous allons en faire immédiatement l'application ; considérons le précipité de chlorure d'argent, obtenu en ajoutant un chlorure soluble à un sel soluble d'argent en solution ; il est obtenu, soit pour séparer l'ion $\overline{Cl}$ dans le cas de dosage du chlore, soit pour séparer l'ion $\overset{+}{Ag}$ dans le cas du dosage de l'argent. Supposons qu'il s'agisse du premier cas : si nous ajoutons exactement la quantité de sel d'argent équivalente à la masse des ions $\overline{Cl}$, il restera en solution une quantité d'ions $\overline{Cl}$ telle, que leur concentration a multipliée par la concentration b des ions $\overset{+}{Ag}$, donne le produit de solubilité du chlorure d'argent Ajoutons maintenant un excès de sel d'argent ; le facteur b correspondant aux ions $\overset{+}{Ag}$ croît et, par suite, l'autre facteur a diminue ; il se précipite donc une nouvelle quantité de chlorure d'argent. En ajoutant encore du sel d'argent, on réduira encore la concentration des ions $\overline{Cl}$, sans toutefois pouvoir jamais la réduire à zéro puisqu'on ne peut pas augmenter indéfiniment la concentration des ions $\overset{+}{Ag}$. C'est ici une justification de la règle connue, qu'il faut toujours ajouter un excès de précipitant, et l'on voit immédiatement que cet excès doit être d'autant plus grand, que le précipité est plus soluble.

On déduit de là, les conditions nécessaires à un bon lavage : quand on aura affaire à un précipité relativement assez soluble dans l'eau, il sera possible de diminuer sa solubilité et d'éviter, par suite, les pertes

au lavage, en faisant usage pour cet objet d'une solution renfermant des ions communs avec ceux du précipité. C'est pour cette raison, que le sulfate de plomb doit être lavé avec de l'eau acidulée avec de l'acide sulfurique ; le chromate mercureux avec une solution de nitrate mercureux, etc.

On en peut déduire également la condition nécessaire à la précipitation ; il y a, en effet, précipitation lorsque dans un liquide se rencontrent des ions appartenant à un corps peu soluble, ou ayant un faible produit de solubilité. Nous trouverions, pour illustrer cette affirmation, d'innombrables cas. Le lecteur pourra s'essayer sur l'un quelconque des précipités de double décomposition que donne en abondance la chimie analytique.

Nous trouvons également dans ce principe si fécond du produit de solubilité, l'explication de la dissolution des précipités. Il serait oiseux d'insister sur une démonstration expérimentale ; nous recommandons au lecteur de résoudre le problème dans le cas de la dissolution d'une base insoluble dans un acide ; telle la dissolution de l'hydrate de magnésie dans l'acide chlorhydrique

Nous allons passer en revue maintenant les principaux faits de la chimie où nous voyons intervenir, avec les ions, une interprétation rigoureusement scientifique.

Généralités des réactions ioniques. — Considérons une réaction ordinaire de la chimie ; elle doit être écrite ioniquement, c'est-à-dire en tenant compte de l'état de dissociation. Il n'y a souvent, en effet, rien de changé dans l'état ionique et c'est pourquoi la neutralisation des acides ou des bases fortes, dégage une même quantité de chaleur ; en écrivant la formule de la réaction ioniquement, on en voit immédiatement la raison. En effet, soit l'action de l'acide chlorhydrique sur la soude :

$$H^{+} + \overline{Cl} + Na^{+} + OH = Na^{+} + \overline{Cl} + HOH + 13 \text{ cal. } 7$$

soit

$$H^{+} + \overline{OH} = HOH + 13 \text{ cal. } 7.$$

Dans cette neutralisation il y a seulement formation d'eau, ce qui explique la constante de l'effet thermique.

Considérons en premier lieu les phénomènes régis par les lois de Berthelot, vues au début de ce volume. Nous allons montrer qu'elles reçoivent une explication rationnelle de la théorie ionique. Soit le

déplacement d'un acide ou d'une base faible par un acide fort ou une base forte. Ces réactions peuvent s'écrire ioniquement comme suit ;

$$\overset{+}{Na} + \overline{C^2H^3O^2} + \overset{+}{H} + \overline{Cl} = \overset{+}{Na} + \overline{Cl} + CH^3CO^2H$$

si l'on prend comme exemple du premier cas, l'action de l'acide chlorhydrique sur l'acétate de soude ; or cette réaction devient, en éliminant de part et d'autre les termes communs :

$$\overline{CH^3COO} + H \overset{+}{=} CH^3COOH.$$

Ceci nous montre bien la généralité de la loi et le peu d'importance quant au résultat final de la nature de l'acide fort ou de l'acide faible envisagé.

Dans le second cas, on a, par exemple :

$$\overset{+}{NH4} + \overline{Cl} + \overset{+}{Na} + \overline{OH} = \overset{+}{Na} + \overline{Cl} + NH^4OH.$$

$$\overset{+}{NH^4} + \overline{OH} = NH^4OH.$$

Nous avons vu de même que la dissolution d'un métal dans un acide se ramène à un simple échange de charges électriques :

$$Sn + 2\overset{+}{H} + \overline{2Cl} = \overset{++}{Sn} + \overline{2Cl} + H^2.$$

Quand on mélange des solutions de sels totalement dissociés, en règle générale, l'équilibre n'est pas changé ; et les sels restent dissociés aussi longtemps toutefois que les conditions extérieures se maintiennent identiques à elles-mêmes.

Il en est de même si on fait réagir sur un sel d'acide fort, un acide fort. On admet tout à fait empiriquement que la base se partage entre les deux acides. Mais tout dépend aussi de l'état de dissociation ionique de la base et de l'acide, et les lois que nous connaissons nous permettent de déterminer avec exactitude, la nature de cette répartition ; nous l'avons vue ailleurs.

Application de la théorie ionique à la purification des corps. — Les lois relatives à l'équilibre et au produit ionique, nous fournissent les bases théoriques des procédés de purification et d'obtention des corps purs, utilisés dans les laboratoires et dans l'industrie.

Proposons-nous de préparer du chlorure de baryum pur, étant

donné du chlorure de baryum très impur ; la marche à suivre, basée sur les lois précédentes est la suivante : on prépare une solution de ce chlorure, et on la sature d'acide chlorhydrique gazeux. Il se précipite immédiatement du chlorure de baryum *pur*, par suite de la diminution du produit de solubilité ionique. Le mécanisme est simple : considérons une solution de chlorure de baryum saturée de ce sel ; saturons là maintenant de gaz acide chlorhydrique ; celui-ci est extrêmement soluble dans ces conditions, et d'autre part, presque complètement dissocié ; il en résulte que, pour conserver au produit des concentrations ioniques une valeur constante, il faut qu'une grande partie des ions Ba^{++} quittent leur état dissocié d'ions ; et comme la solution est saturée, ils se précipitent. Ce résultat peut même être atteint avec des solutions de chlorure de baryum non entièrement saturées. On comprend très bien que dans ces conditions, le sel qui se précipite soit pur, et que les principales impuretés puissent rester en solution. Une ou deux opérations analogues permettent de purifier totalement le sel

Il est cependant absolument indispensable, si l'on veut avoir une purification réelle, que la substance ajoutée soit beaucoup plus soluble que la substance à purifier, et soit, au moins dans un état de dissociation aussi avancée ; et ceci se conçoit facilement, en se rapportant à ce que nous savons déjà.

Ce mécanisme de purification est d'application courante, non seulement dans les laboratoires, mais aussi dans l'industrie. C'est ainsi, par exemple, qu'on purifie de la sorte, dans les laboratoires les sels de soude des acides aromatiques sulfonés, en les précipitant de leur solution, par addition de chlorure de sodium, ou de soude caustique.

Ces sels sont, en règle générale, beaucoup moins solubles que le chlorure de sodium ou que l'hydrate de soude, et, par suite, se précipitent dès qu'on ajoute des ions Na^{+} à leur solution.

De même, on précipite presque tous les acides organiques, en particulier ceux qui ne sont pas fortement dissociés, par l'acide chlorhydrique, les ions H de cet acide étant ici l'agent de précipitation.

Une expérience très nette à cet égard, consiste à ajouter quelques gouttes d'acide chlorhydrique à une solution d'acide picrique qui est jaune ; elle se décolore immédiatement, et l'acide picrique se précipite.

Même des acides relativement assez solubles et fortement dissociés, tel que l'acide sulfocampholique, peuvent être précipités de leur solution aqueuse, quand on sature celle-ci avec de l'acide chlorhydrique

gazeux. Un des exemples les mieux connus de l'application de ces principes, est la fabrication industrielle des savons de soude.

Nous rappelons que la préparation de ces savons consiste à saponifier les éthers d'acides gras par de la soude, en autoclave ; quand cette opération est terminée, et pour obtenir un savon de bonne qualité, il est nécessaire de séparer le sel de sodium, de la glycérine résultant de la saponification, et de l'excès d'alcali caustique non utilisé.

Si l'on s'en rapporte à ce que nous venons de dire, nous voyons immédiatement qu'il suffit d'ajouter à la lessive savonneuse, un excès d'ion Na^+ ; on y arrive par l'addition d'une saumure concentrée de sel marin ; l'accroissement du produit de solubilité précipite immédiatement les sels de soude et les acides gras.

Si l'on considère la solution aqueuse, saturée, d'un sel quelconque, l'addition d'une substance non électrolyte agit généralement d'une façon beaucoup moins notable sur la solubilité, que l'addition d'un électrolyte ayant un ion commun avec elle. Il est manifeste que cette addition aura toujours un certain effet, ne serait-ce que par suite des modifications apportées aux propriétés du solvant lui-même ; et, si la substance ajoutée n'est pas elle-même un solvant pour le sel considéré, l'effet de cette addition se traduira, le plus souvent, par une légère précipitation de la solution aqueuse saturée. Si l'on ajoute une faible quantité d'un électrolyte n'ayant pas d'ions communs avec l'électrolyte dissous, l'effet se traduit par une diminution du produit d'ionisation.

La raison d'être de ce phénomène est toute entière dans les lois générales vues précédemment

S'il se forme, enfin, des sels doubles ou des sels acides, l'équation d'équilibre s'en trouve d'autant plus compliquée ; et il devient difficile de dire, *a priori*, de quelle façon la solubilité se trouvera affectée, par l'addition de la nouvelle substance.

Application analytique de la diminution de la force des acides et des bases. — Nous avons vu ailleurs que l'addition d'un sel soluble à un acide, diminue la force de cet acide, en réduisant la concentration de ses ions. Cette propriété est mise à profit dans de nombreuses opérations analytiques. On sait qu'il n'est possible de précipiter le fer, à l'état de sulfure, par l'hydrogène sulfuré, qu'en présence d'un grand excès d'acétate de sodium. Autrefois, on disait que l'acide mis en liberté par l'hydrogène sulfuré agissant sur le sulfate ferreux, par exemple, se saturait en déplaçant l'acide acétique ; et l'on

disait que dans ces conditions le sulfure de fer était insoluble dans l'acide.

Cette explication est manifestement insuffisante; toutefois, et l'on peut facilement le montrer expérimentalement, en prenant une solution de sulfate ferreux, et en ne lui ajoutant que juste la quantité d'acétate de sodium nécessaire à la saturation de l'acide sulfurique possible, la précipitation du sulfure de fer ne se produit que d'une façon très incomplète; et si on ajoute de l'acide acétique libre, le précipité d'abord formé se redissout, ce qui montre bien que dans ces conditions l'acide acétique dissout le sulfure ferreux.

Mais si, toutefois, on ajoute à cette même solution un excès d'acétate de soude, le sulfure ferreux dissous se reprécipite, ce qui prouve que la précipitation est bien due à une diminution du degré de dissociation de l'acide acétique, et pas du tout, comme on le croyait, à l'effet d'une double décomposition.

Nous avons vu ailleurs que le chlorure d'ammonium, ajouté à une solution d'ammoniaque, en diminue beaucoup le degré de dissociation et la puissance réelle. On met à profit cette propriété pour séparer le fer, le chrome et l'aluminium; du zinc, du manganèse, et du magnésium. En effet, les hydrates $Fe(OH)^3$, $Cr(OH)^3$, et $Al(OH)^3$ sont des bases très faibles, tandis que $Zn(OH)^2$, $Mn(OH)^2$ et $Mg(OH^2)$, sont, au contraire, des bases relativement fortes, quoique plus faibles que l'ammoniaque, toutefois.

Aussi, quand on ajoute de l'ammoniaque à l'un quelconque des sels solubles de ces métaux, il se précipite immédiatement l'hydrate correspondant, quoique, dans certain cas cette précipitation ne soit pas complète.

Mais si, avant d'ajouter de l'ammoniaque, on ajoute un excès de chlorure d'ammonium, la force de l'ammoniaque est tellement diminuée qu'elle n'est plus capable de précipiter les bases telles que $Zn(OH)^2$, $Mg(OH)^2$, et $Mn(OH)^2$, et ne peut plus précipiter que les hydrates de Fe, Al, Cr. Dans certains cas, le chlorure d'ammonium peut entrer en combinaison avec les éléments à précipiter en donnant des ions complexes, qui ne se précipitent plus sous l'influence de l'ammoniaque.

Il est bien évident que dans un cas analogue à celui du sel ferreux et de l'acétate de sodium, il ne conviendrait pas de remplacer l'acétate de sodium par un sel d'acide fort, — quoique celui-ci soit apte à jouer ioniquement le même rôle; — parce que l'acide fort mis en liberté dissoudrait naturellement le sulfure, vu sa grande ionisation.

Précipitation par les acides : anomalies prévues par

la théorie. — On sait que si l'on ajoute de l'acide sulfurique libre à un sel de baryum, de strontium ou de calcium, le sulfate correspondant se précipite avec autant de facilité que sous l'influence de n'importe quel sulfate soluble. L'influence de l'acide libre se trouve être nulle, mais il n'en est pas toujours de même ; ainsi on précipite facilement du tartrate de calcium, en ajoutant du tartrate de sodium ou d'ammonium à un sel soluble de calcium, tel que le chlorure ; mais si l'on remplace le tartrate alcalin par l'acide libre lui-même, on n'obtient plus de précipitation. La raison d'être de cette anomalie n'est pas difficile à mettre en évidence, grâce à nos connaissances actuelles.

Dans le cas du tartrate alcalin, les ions $C^4H^4O^6$ sont très abondants dans la solution, car nous savons que les sels, même des acides faibles, ont un coefficient de dissolution très élevé, de telle façon que le produit de solubilité du tartrate de calcium est dépassé de beaucoup.

Or, dans le cas de l'acide tartrique, nous savons qu'acide faible, il n'est que très légèrement dissocié, non seulement par suite de sa nature même, mais par suite de la présence des ions existant déjà en solution, comme nous l'avons vu ailleurs. Le produit ionique, ion-calcium + ion-tartrique, se trouve être plus faible que le produit de solubilité du tartrate de calcium, et il ne se produit aucune précipitation.

Ceci nous explique également, que l'hydrogène sulfuré, utilisé comme on sait, comme réactif d'ordre très général en chimie analytique, ne précipite pas tout un groupe de ions positifs que précipitent, au contraire, les sulfures alcalins.

C'est donc là, comme nous pouvons le prévoir, une loi très générale dont l'importance ne saurait échapper, et qu'il est bon de retenir.

Solubilité des corps dits insolubles. — Les substances que nous avons l'habitude de considérer comme *insolubles*, ne sont, le plus souvent que des substances faiblement solubles.

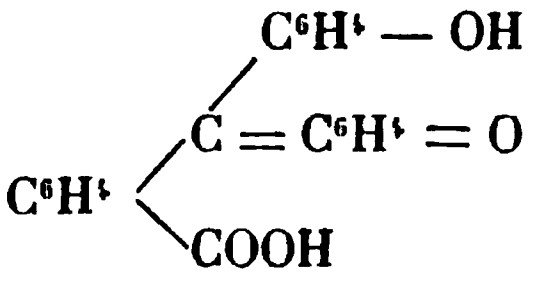
Kaulrausch a déterminé la solubilité des plus communes d'entre elles par des mesures de conductivité électriques ; nous reproduisons dans la table suivante les principaux de ses résultats ; les solubilités sont exprimées en milligrammes par litre, à la température de 18°C.

Chlorure d'argent.	1,7
Bromure —	0,4
Iodure —	0,1
Chlorure mercureux.	3,1
— mercurique	0,5

Fluorure de calcium.	14
Sulfate de baryum	2,6
— de strontium.	107
— de calcium	2.070
— de plomb	46
Oxalate de baryum	74
— de strontium	45
— de calcium	4,9
Carbonate de baryum	24
— de strontium.	11
— de calcium	13
— de plomb.	3
Chromate d'argent	28
-- de baryum.	3,8
— de plomb	0,2
Hydrate de magnésie	9,0

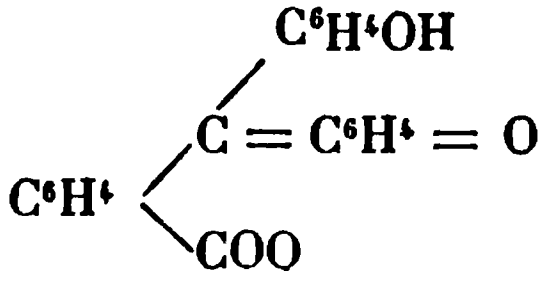
Théorie des indicateurs colorés. — La théorie de la dissociation nous permet de mettre en évidence le mode d'agir des indicateurs dont fait usage l'analyse volumétrique, pour les dosages acidimétriques et alcalimétriques. Une substance ne peut être un indicateur d'acide ou de base, que si elle est elle-même un acide ou une base, ou quelquefois les deux à la fois ; mais ce doit être naturellement des acides ou des bases très faibles si on les compare aux autres acides et alcalis, à la détermination desquels on les fait servir. C'est-à-dire qu'ils ne sont pas dissociés en ions à l'état de liberté ; de plus, ils doivent présenter des couleurs différentes suivant qu'on les considère à l'état moléculaire, ou à l'état d'ions. Leur emploi repose entièrement sur la modification de couleur qu'ils subissent, quand on neutralise soit leur acidité soit leur basicité. Ce qui précède explique ce virage.

Considérons la phtaléïne du phénol, qui est l'un des indicateurs dont l'usage est le plus répandu, par suite de la netteté de la plupart de ses virages ; elle jouit d'un caractère acide très faiblement accentué ; elle peut, en effet, être représentée par la formule suivante qui met bien en évidence sa nature de colorant.



Or, étant un acide très faible, elle n'est pas sensiblement dissociée en solution aqueuse. Cette solution est incolore, car la molécule phtaléïne est elle-même incolore.

Mais, si l'on ajoute à sa solution une base forte. telle que de la soude caustique, il se fait immédiatement une coloration rouge intense due à la présence de l'ion.



qui se forme par suite de la dissociation du sel de sodium.

Tous les sels solubles de la phtaléine étant dissociés, sont ainsi colorés, et la solution à la même puissance colorante dans des solutions équivalentes pour une dilution suffisante ; de telle sorte qu'on peut justifier les conclusions auxquelles conduit la théorie de la dissociation ionique, c'est-à-dire, que cette coloration provient de l'ion phtaléique négatif, puisque cet ion est le seul qui se retrouve dans toutes les solutions colorées de sel de phtaléine.

Ce qui précède permet de comprendre comment fonctionne cet indicateur dans le titrage des acides, même des acides assez faibles, tels que l'acide acétique. En présence de l'acide, la phtaléine étant un acide très faible, est, en totalité sous forme moléculaire incolore, et demeure sous cet état, jusqu'au moment où par suite du titrage, l'acide vient à être neutralisé.

Une seule goutte d'alcali en excès détermine immédiatement la formation du sel alcalin qui, en se dissolvant, colore la solution.

Pour que les indications soient nettes, il est nécessaire que l'acide à titrer soit beaucoup plus fort que la phtaléine elle-même ; et, d'autre part, il faut employer une base puissante.

Avec une base faible, en effet, il se forme des sels hydrolysables donnant des virages graduels et incertains ; c'est le cas de l'ammoniaque.

De même, si l'acide à titrer est assez faible pour que ses sels s'hydrolisent au contact de l'eau, il est parfaitement évident que la phtaléine ne conviendra pas pour effectuer le dosage d'un tel acide, c'est le cas de l'acide phénique et d'autres phénols.

Les acides polybasiques, aussi, forment souvent des sels p de volant qui sont hydrolysés partiellement en solutions aqueuses,

et avec lesquels il est également difficile d'obtenir aucune indication exacte du point de neutralité.

C'est ainsi que le phosphate de sodium ordinaire, c'est-à-dire le phosphate disodique, quoique étant, au propre, un sel acide, jouit d'une réaction nettement alcaline, à la phénolphtaléïne.

L'acide carbonique se conduit de même, et se trouve être un acide monobasique, quand on le titre avec cet indicateur.

Méthyl-orange. — Le méthyl-orange employé comme indicateur dans les dosages volumétriques, porte encore les noms d'Hélianthine, d'Orange Poirier nº IV, de Tropéoline. C'est le sel de sodium du méthylamidoazobenzène sulfoné.

L'acide libre est un acide assez fort, complètement dissocié en un ion négatif, et en un ion positif :

$$\overline{HN(CH^3)H - C^6H^4 - N = N - C^6H^4 - SO^3} + \overset{+}{H}.$$

Le méthyl-orange dont les solutions aqueuses sont jaunes, vire brusquement au rouge au contact des acides. Oswald attribue ce changement à ce que le méthyl-orange est rouge à l'état de molécule, alors que son anion est jaune.

La solution aqueuse a une couleur mixte, mais, en présence d'une trace d'acide fort, la couleur moléculaire prédomine. Si on neutralise l'acide, le sel de méthyl-orange qui se forme, se dissocie, et la couleur jaune de l'anion apparaît.

Le méthyl-orange est donc l'inverse, peut-on dire, de la phénolphtaléïne : il donne des sels même avec les bases les plus faibles étant acide fort, et peut par suite servir à les titrer, à condition d'employer au titrage un acide fort. Avec un acide faible, le virage ne serait pas net, ce qui est facile à comprendre. Le méthyl-orange est donc l'indicateur des bases, par excellence.

La théorie qui précède est celle d'Oswald, généralement admise, et qui découle naturellement de ce qui précède dans ce chapitre. Cependant Kuster, s'appuyant sur des considérations d'ordre chimique, propose une autre explication qui est la suivante : par suite des propriétés basiques du radical $N(CH^3)^2$, la majeure partie des ions H mis en liberté se portent sur celui-ci pour former le groupement très particulier :

$$\overset{+}{H} - N(CH^3)^2 - C^6H^4 - N = N - C^6H^4\,SO^3.$$

Ce groupement est également chargé en électricité positive, et en électricité négative ; il ne peut, par suite, coopérer au passage du courant ; c'est ce que KUSTER appelle un *ion-nul* (nicht-ion). Cet ion-nul est relativement peu coloré en rouge, alors que l'anion :

$$\overline{N(CH^3)^2 - C^6H^4 - N = N - C^6H^4\,SO^3}$$

a une couleur jaune intense. En solutions aqueuses, par suite, et bien qu'il intervienne en quantité relativement faible, ce dernier détermine la coloration ; mais si par l'addition d'un acide, on augmente la quantité des ions H, l'anion est complètement transformé en ion nul, et la solution prend la couleur de celui-ci.

Récemment, P. VAILLANT a prétendu que sous l'action des acides intervenait une transformation moléculaire du méthyl-orange ; transformation progressive et d'autant plus rapide que l'acide est plus énergique.

La théorie ionique paraît préférable ; elle conserve à la théorie des indicateurs son entière homogénéité.

Le goût des solutions diluées. — En 1887, BAILLY montra le premier que des solutions équi-moléculaires d'acide chlorhydrique et d'acide acétique, ne sont pas également acides et que les solutions d'acide chlorhydrique sont celles dont l'acidité l'emporte. Plus récemment, KAHLENBERG a recherché l'influence de la dissociation électrolytique sur le goût des solutions.

Envisagé à ce point de vue, et si l'on fait appel à tout ce qui précède, il doit sembler logique que le goût d'une solution très diluée soit le résultat d'une somme, laquelle est la somme des propriétés individuelles des ions composants ; puisque nous avons vu que dans ces conditions la substance dissoute est entièrement dissociée.

Si l'on compare, par exemple, des solutions très diluées d'acide chlorhydrique et de chlorure de sodium, renfermant des quantités équi-moléculaires de ces deux substances, la différence que révèle le goût, entre ces deux solutions, ne provient que de ce fait que dans l'une l'ion Na remplace l'ion H de l'autre Ce sont donc ces deux ions seulement qui différencient entre elles ces deux solutions.

Comme le goût acide d'une solution d'acide chlorhydrique se retrouve encore pour une dilution à partir de laquelle une solution de chlorure de sodium n'a plus aucun goût, il faut en déduire que ce goût acide est le fait de l'ion H, et par suite que l'ion H, est décelable au goût, par son acidité.

C'est ainsi que KAHLENBERG a montré, que des solutions d'acide chlorhydrique de concentration 1/200 et de 1/800 normale, ont encore un goût acide, tandis que ce goût acide disparait pour une plus grande dilution.

Quant aux solutions de chlorure de sodium, elles n'ont plus aucune saveur pour une dilution de 1/800 normale.

Quand il s'agit de solutions non entièrement dissociées, il est nécessaire de se demander jusqu'à quel point les molécules non dissociées influent sur le goût de la solution.

On peut déduire des expériences de KAHLENBERG, que les solutions aqueuses d'acides chlorhydrique, sulfurique, iodhydrique, nitrique, se distinguent encore au goût à partir d'une dilution de 1/800 normale. Ce fait se comprend très bien, grâce à la théorie de la dissociation ionique, d'après laquelle nous savons que ces solutions, renferment le même nombre d'ions H.

Dans le cas de l'acide acétique, KAHLENBERG, et RICHARD, ont rencontré une anomalie ; la limite d'acidité perceptible est située dans le cas des solutions 1/200 normales ; mais de telles solutions ont un coefficient de dissociation de 6 o/o environ, la concentration des ions H est donc à la dilution de 1/200 normale à 6/20000 normale. Nous avons vu dans le cas des acides totalement dissociés, que l'ion H ne se retrouve plus au delà d'une dilution de 1/800 normale. Ce cas de l'acide acétique se présente donc comme un cas anormal.

Pour ce qui est des autres corps, sels et bases, les recherches de RICHARD, OSWALD et NOYER, ont montré qu'en règle générale, le goût est fonction de l'état de dissociation et de l'espèce d'ions en présence.

CHAPITRE XIX

THÉORIE GÉNÉRALE DES PHÉNOMÈNES DE FERMENTATION

De tous les phénomènes chimiques, la fermentation est un des plus anciennement connus, grâce à son importance dans la vie économique et à sa fréquence ; aussi, a-t-il préoccupé, de tout temps, l'esprit des chercheurs. Sa nature a servi de thème à des controverses sans nombre. On a fait hypothèses sur hypothèses pour expliquer les phénomènes variés auxquels il donne naissance, et chacune de ces hypothèses a été un pas de plus fait vers la réalisation de la vérité. Cependant malgré tous ces efforts, malgré cette opiniâtreté inlassable, la vérité fugitive ne s'est pas encore révélée d'une façon tout à fait certaine. C'est que le phénomène de la fermentation, quoique d'ordre chimique, touche aussi aux phénomènes biologiques, à la matière vivante, et l'on ne saurait dire qu'au cours des siècles passés on ait abordé cette étude sans idées préconçues, et avec le libre arbitre de la science forte de ses découvertes ! Quoi qu'il en soit, nous avons pénétré aujourd'hui fort avant dans l'intimité de ces phénomènes. Pendant les dernières périodes, la science chimique a fait, dans ce domaine, des découvertes fondamentales qui ont totalement changé les idées courantss sur ce sujet, mais il reste encore beaucoup à faire.

J'ai voulu donner ici une idée théorique sur ces questions ; je n'en connais pas, dans tout le domaine de la chimie, qui soient à la fois plus captivantes et plus aptes à nous montrer tout le merveilleux de la science, en même temps que l'immense abîme qui nous sépare de la connaissance exacte de la vérité.

On trouvera ici des idées que j'aurais garde de vouloir imposer; mais tout esprit indépendant, tout esprit vraiment libre, aime à s'affranchir des tutelles qui le gênent, et à se faire des faits qu'il observe, une idée qui soit vraiment sienne. Peu importe que cette idée soit ou non la traduction exacte de la réalité intangible ; elle peut être, malgré

cela, une parcelle de cette vérité, et renfermer des vues exactes : à ce titre, elle merite d'être connue.

Pour mettre en évidence avec plus de netteté, la théorie qui dirige actuellement nos recherches, dans ce domaine, j'ai cru bon de donner à ce chapitre une allure philosophique qui n'a pas été de mise dans le reste de l'ouvrage. Le sujet s'y prête un peu. J'ai fait tous mes efforts pour que la philosophie n'enlève rien à la rigueur du raisonnement.

***

L'expression de fermentation désignant le phénomène qui provient du dégagement gazeux qui accompagne la formation de l'alcool dans un liquide sucré, et soulève toute la masse avec un mouvement analogue à celui d'une ébullition tumultueuse, a d'abord été appliquée, d'une façon presque exclusive, au processus qui fournit l'alcool aux dépens du sucre. Dans la suite, elle a été étendue à la fermentation panaire, et aux phénomènes de putréfaction. Pendant toute la période qui précéda le XVIIe siècle, où l'on a vu, certes, des travaux chimiques intéressants se manifester et en particulier sous l'influence des alchimistes arabes ; le phénomène de la fermentation est resté une énigme, jouant, avec la pierre philosophale, un rôle primordial dans les aspirations des chercheurs.

A peine peut-on dire qu'on ait nettement remarqué à cette époque, les analogies qui unissent la fermentation panaire à la fermentation proprement alcoolique.

On savait déjà qu'il suffit d'une petite quantité de pâte fermentée pour amorcer la fermentation d'une grande masse et servir de *levain* ; mais l'analogie complète de la fermentation panaire et de la fermentation alcoolique n'avait pas été reconnue en entier, il faut bien le dire, et ce n'est que tout récemment qu'on a pu baser cette analogie sur autre chose que sur des présomptions. « Le ferment ou levain, disait-on, est ce qui ramène à sa nature, et couleur et saveur, les choses à quoi on les mêle. Si on met comme levain un mauvais corps dans un bon, le bon ne deviendra pas mauvais ; si on met un corps bon dans un mauvais, le mauvais deviendra bon. » Le levain ne jouait pas d'autre rôle ici, que celui de pierre philosophale !

Au moment où l'on reconnut que la poussée de la pâte était le fait d'un dégagement gazeux, engendré par le levain, on s'aperçut que la fermentation alcoolique était toujours accompagnée soit d'un dépôt granuleux, soit d'une écume ou d'un voile sédimenteux, prenant naissance, l'un au fond du liquide fermentant, et l'autre à sa surface. On

attacha une grande importance à ce dépôt et on lui conféra une force occulte spéciale en vertu de laquelle il devenait capable des phénomènes de fermentation : on lui donna le nom de **ferment**. Il fallut de longues années encore, avant qu'on s'inquiétât de la nature vraie de ce dépôt, et avant que son rôle véritable fût mis en évidence.

A partir du XVII^e^ siècle, nous entrons dans une phase nouvelle. L'étude de l'anhydride carbonique par VAN HELMONT, amena cet alchimiste distingué, à rapprocher le processus de la putréfaction de celui de la fermentation. Après lui, parurent quelques travaux sans grande valeur, jusqu'aux recherches de BECKER (1682).

Les recherches et les théories de cet auteur ont fait époque dans l'histoire de nos connaissances sur les fermentations. Il a montré le premier que la fermentation alcoolique « est particulière aux moûts sucrés. Les décoctions de certaines plantes, comme l'orge germé, peuvent aussi l'éprouver, mais après avoir subi une opération qui y développe le principe sucré ». Enfin, il montra que l'alcool n'existe pas comme tel dans le moût, ce qu'on avait cru jusqu'alors; mais qu'il s'y développe par transformation de quelque chose qui n'est pas de l'alcool, sous l'influence de la fermentation. Il croyait que cet alcool résulte d'une sorte de combustion du sucre, et il déclare la présence de l'air nécessaire au phénomène ; il fit, enfin, une étude sommaire, mais satisfaisante, des propriétés du ferment.

En même temps que paraissaient les travaux de BECKER, LEUWENHŒCK, dont les recherches microscopiques sont connues, examinait le dépôt de ferment au microscope, et découvrait qu'il est formé de petits corpuscules de forme ovoïde plus ou moins allongés, mais dont il ne détermina pas la nature.

Pendant toute la longue période qui sépare BECKER de LAVOISIER, c'est-à-dire pendant tout l'espace d'un siècle, quoique la question des fermentations ait beaucoup préoccupé l'opinion, et que de nombreuses théories aient été proposées pour en donner une explication, on ne saurait dire qu'on ait fait aucun progrès décisif dans la connaissance de ce phénomène. On découvrit cependant la fermentation acétique; et la similitude des phénomènes de putréfaction, en général, et de fermentation, fut affirmée avec un renouveau de certitude; néanmoins, la nature réelle des globules de levure découverts par LEUWENHŒCK, demeura inconnue. Malgré tout, quand parut LAVOISIER, la question des fermentations était bien avancée ; et si l'on était encore dans le vague, si aucune théorie ne s'était réellement imposée, cela tient à ce qu'il avait manqué jusque-là un esprit généralisateur assez indépendant, et non

imbu d'idées préconçues, pour coordonner tous les éléments connus de la question et mettre en évidence leurs relations mutuelles. Ce fut la gloire de LAVOISIER d'établir une révolution des idées scientifiques à ce sujet.

Le célèbre chimiste soumit à une étude quantitative les relations qui existent entre le sucre et les produits qui prennent naissance dans l'acte de fermentation. C'est dans son mémoire sur la fermentation que se trouve cette fameuse proposition, passée aujourd'hui dans le domaine public, sous la forme philosophique : « Dans les œuvres de l'art et de la nature, rien ne se perd, rien ne se crée. » Il est le premier à avoir montré nettement que le sucre se dédouble en acide carbonique et alcool ; et il affirmait que si on pouvait recombiner a nouveau l'acide carbonique dégagé et l'alcool, on obtiendrait le sucre primitif.

Vers 1815, les recherches analytiques de GAY-LUSSAC, de THÉNARD et de DE SAUSSURE, établissent d'une façon définitive la composition du sucre et de l'alcool ; mais elles sont, en même temps, un grand coup porté à l'œuvre de LAVOISIER dont il devient impossible de vérifier théoriquement les conclusions ; aussi, pendant les premières années du XIX^e^ siècle, suscitèrent-elles de nombreuses recherches chimiques sur la nature intime de la transformation du sucre en alcool, recherches qui servirent de bases à des controverses nombreuses.

Vers 1850, on en était arrivé à établir l'équation *théorique* du dédoublement du sucre en alcool :

$$C^{12}H^{22}O^{11} + H^2O = 4C^2H^6O + 4CO^2$$

mais on n'avait pu en vérifier expérimentalement l'exactitude. Cela tient à ce qu'on avait omis de tenir compte de la levure, dont THÉNARD, en 1803, avait montré la présence constante dans tout phénomène de fermentation.

LEUWENHŒCK l'avait découverte ; CAGNARD DE LA TOUR et SCHWANN en entreprirent l'étude vers 1835 ; ils montrèrent qu'elle est constituée d'organismes définis, aptes à se reproduire par bourgeonnement ; appartenant, selon toute vraisemblance, au règne végétal, et agissant sur le sucre par quelque effet de leur végétation et de leur vie. C'est là la base de nos connaissances actuelles ; cette découverte fut faite aussi simultanément par SCHWANN, à Iéna, et par KUTZIG, à Berlin ; puis confirmée peu après par QUÉVENNE, TURPIN et MITSCHERLICH.

SCHWANN, notamment, très affirmatif, montre que la levure provient de l'air qui en contient les germes ; il s'assure que la fermentation ne commence que lorsqu'il y a de la levure présente, et qu'elle s'arrête

lorsque la levure cesse de se multiplier ; il déclare, enfin, que la levure se nourrit de sucre, et qu'elle rejette sous forme d'alcool tout ce qu'elle ne peut employer.

Restait à savoir ce qu'était la levure. Pour les uns, c'était un cryptogame ; pour les autres, une algue. C'est MEYER qui, le premier, lui trouva sa vraie place, en la faisant entrer dans le groupe des cryptogames et dans une classe à part de ce groupe, à laquelle il donna le nom de *saccharomycès*..

Immédiatement, des contradicteurs nombreux parurent. C'est HELMHOLTZ d'abord, en 1843; il s'attaque aux germes que SCHWANN croyait voir dans l'air et, par une expérience de diffusion, il cherche à montrer que l'agent de la fermentation alcoolique n'est pas le même que celui des fermentations putrides. Il accepte bien que la première soit l'œuvre d'un être vivant, mais non pas l'autre.

LIEBIG, lui aussi, s'éleva avec véhémence contre cette théorie vitaliste, et se fit le champion d'une théorie physico-chimique. Pour lui, la levure agit en se décomposant, et il s'appuyait, pour établir cette manière de voir, sur une expérience de THÉNARD. Quant au phénomène de fermentation, en général, il avait repris pour l'expliquer, les idées de WILLIS et de STÆHL, et il admettait que toutes les matières en putréfaction reportent, sur d'autres corps l'état de putréfaction dans lequel elles se trouvent elles-mêmes; et il rassemblait de la sorte tous les phénomènes de fermentation sous une formule unique.

PASTEUR parut alors (1857) avec une étude magistrale sur la fermentation lactique ; il pose en principe unique, fondamental, que toute fermentation est associée à la vie d'un organisme, et résulte de l'évolution vitale de celui-ci. Une fois encore, la fermentation passe du domaine de la physico-chimie, dans celui de la physiologie.

Nous verrons tout à l'heure que les découvertes récentes nous autorisent à faire un retour à l'ancien état de choses; car toute l'histoire de nos idées scientifiques est faite d'oscillations entre deux théories contraires : oscillations perpétuelles qui s'accompagnent d'un perpétuel mouvement en avant.

De cette première étude de PASTEUR découle la spécificité des fonctions ferments ; il montre que le ferment lactique est un organisme à part, ne donnant que de l'acide lactique; qu'il en est de même des ferments putrides, et il établit que dans le cas de la fermentation alcoolique, c'est la levure qui est l'agent actif; et il ajoute qu'elle agit ainsi par un phénomène de pure nutrition, très aérobie ; la levure n'agit comme ferment que parce qu'elle cherche à satisfaire son besoin d'oxy-

gène et que, n'en trouvant pas sous une forme libre, elle en emprunte au sucre. C'est un phénomène de simple respiration : la levure absorbe de l'oxygène et rend de l'acide carbonique.

C'est donc par suite d'un phénomène d'asphyxie que la levure, obligée d'emprunter de l'oxygène au sucre, transforme celui-ci en alcool. A ce sujet, on peut rappeler quelques recherches antérieures de Lechartier et Bellamy : en conservant des fruits mûrs et sains dans une atmosphère privée d'oxygène, ces savants ont montré que les cellules de l'épiderme utilisent les sucres en dégageant de l'acide carbonique et en formant de l'alcool, qui s'accumule dans la pulpe, d'où il est possible de l'extraire en quantité mesurable à la fin de l'expérience. Il ne s'agit pas ici d'une intervention de levure, ainsi qu'on s'en est assuré, mais d'une vie anormale des cellules, et nous verrons plus loin que c'est là un fait constant et que bien souvent, lorsqu'on change le mode de vie d'une cellule, on voit changer les produits qu'elle sécrète.

Cette théorie solidement établie, semblait-il, pour la levure, Pasteur poursuivit ses recherches ; et, après avoir montré d'où provenaient les fermentations lactique, butyrique et alcoolique, il établit, non sans peine, une origine similaire des fermentations putrides, et de la fermentation acétique. C'était la théorie de Liebig battue en brèche de toutes parts ; c'était un dogme, jusque-là intangible, qui s'effondrait par sa propre base ; aussi on peut juger si les contradicteurs furent violents et nombreux !

Pour Pasteur et son école, le mot de fermentation impliquait celui de spécificité ; au contraire, tout l'échafaudage d'hypothèses habilement construit par Liebig n'avait d'autre objet que de relier, par un mécanisme et une cause identiques, toutes les fermentations.

Pour Liebig et Naegli, les fermentations résultaient de chocs vibratoires communiqués par le protoplasma vivant. Malgré la violence des critiques, malgré les efforts prodigués par l'Ecole de Liebig, l'hypothèse du mouvement communiqué dut être abandonnée, et céder le pas à celle du phénomène vital, dont Pasteur et son Ecole poursuivaient l'établissement définitif par une suite brillante de découvertes. On admet aujourd'hui sans conteste, que la fermentation du sucre accompagne la manifestation vitale de la levure et qu'elle est liée d'une façon plus ou moins directe à une manifestation de sa vie. Mais aujourd'hui, nous savons cependant, qu'elle est indépendante de la vie de la levure, et qu'on peut tuer une cellule-levure, tout en conservant aux matériaux qui la forment, le pouvoir de faire fermenter le sucre ; en outre, elle n'est pas un caractère spécifique propre au protoplasma

de la cellule-levure uniquement, mais elle appartient aussi, en commun, à un grand nombre de protoplasmas végétaux, ainsi que cela ressort nettement des recherches de Le Chartier et de Bellamy, auxquelles nous avons déjà fait allusion.

L'influence des cellules vivantes de levure dans la fermentation panaire, et celle d'autres organismes végétaux dans les processus de putréfaction établies au cours du siècle dernier, ont montré combien ces phénomènes étaient semblables à la fermentation alcoolique. On a montré également, que d'autres microorganismes sont capables d'engendrer des phénomènes de décomposition comparables à ceux-ci.

La conception nouvelle de la fermentation dont Pasteur s'était fait le promoteur, a été l'origine d'un premier progrès dans la connaissance du fonctionnement des organismes vivants. On avait débuté avec Arrhénius, par la période métaphysique ; Bichat introduisit l'idée de la vie des tissus et des organes, que Schwann, compléta par la vie cellulaire. Reprise par Virchow, cette idée poursuivie ensuite par une pléïade de savants illustres, avait conduit à la force cellulaire vitale de Liebig et devait, sous l'inspiration de Claude Bernard, conduire à son tour par l'Ecole Pasteurienne aux théories microbiennes, dont l'application aux phénomènes de fermentation et aux maladies infectieuses, a été une source féconde en résultats.

La théorie microbienne, théorie vitaliste s'il en fut, s'est montrée bien vite incapable d'expliquer certains résultats expérimentaux ; elle s'est complétée alors de la notion de virus, et nous allons voir par quelle suite logique la théorie des fermentations a dû revenir aux explications physico-chimiques.

Phénomènes de fermentation et phénomènes de *vie*, avec le sens le plus complexe que l'on puisse donner à ce mot ne forment qu'une seule et même trame ; et c'est pourquoi toute théorie générale des fermentations est un peu, à la fois, une théorie générale des phénomènes vitaux.

Il y a vingt-cinq ans à peine, les virus et les ferments étaient deux choses distinctes. Aujourd'hui que nos connaissances se sont précisées, que nous sommes à même de connaître, à peu près, le fonctionnement d'une cellule vivante ; nous savons que tout ferment cellulaire, a comme propriété fondamentale, une sécrétion de virus, et qu'il n'est ferment qu'à cette condition. C'est le virus qui manifeste, mais chimiquement, les propriétés cellulaires. Ces virus sont connus suivant les actions qu'ils exercent, sous le nom de *toxines* ou de *diastases*. Comment cette notion nouvelle s'est-elle introduite dans la science, et comment

à la théorie vitaliste de PASTEUR, a-t-on pu substituer cette théorie purement chimique?

C'est ce que nous allons essayer de montrer en reprenant l'histoire de nos fermentations; mais il nous faut, pour cela, revenir en arrière.

Tout au début du siècle passé, en 1814, KIRCHHOFF montra qu'il existe dans l'orge germé quelque chose qui est capable de liquéfier l'empois d'amidon et de le transformer en sucre. Il attribua ce pouvoir étrange aux matériaux albuminoïdes ou gluten de la graine. Cette constatation fut faite de nouveau par DUBRUNFAUT en 1823; et, en 1833, PAYEN et PERSOZ, furent assez heureux pour retirer de l'orge germé, la substance active provoquant cette décomposition. Ils faisaient macérer les grains dans de l'eau pendant un certain temps, puis, ajoutaient à la solution filtrée, un grand excès d'alcool, lequel déterminait la formation d'un précipité blanc floconneux qui, séché, puis, dissous dans l'eau, se montrait capable de transformer l'empois d'amidon en sucre. Ils donnèrent à cette substance le nom de diastase, et assimilèrent la transformation qu'elle engendre à une fermentation. Cette diastase paraissait, en effet, agir à peu près de la même façon que les cellules de levure découvertes par LEUWENHOECK, et dont la nature était déjà connue à cette époque; mais, comme elle était nettement inorganisée, on en fit une classe à part de ferment.

Deux ans auparavant, en 1831, LEUCHS avait remarqué que la salive jouit de la même propriété que l'orge germé, liquéfie et convertit l'empois d'amidon en sucre; et, en 1845, MIALHE montra qu'on pouvait en précipiter de la diastase, en suivant la méthode de PAYEN et PERSOZ.

Cette découverte fut bientôt suivie par d'autres. En 1836, SCHWANN trouva de la pepsine dans le suc gastrique, et montra que cette substance jouit de la propriété d'agir sur les matières albuminoïdes indiffusibles, et de les transformer en albuminoïdes solubles et diffusibles, c'est-à-dire plus simples. BERTHELOT montra, d'autre part, qu'un extrait aqueux de levure, absolument exempt de cellules, agit sur le saccharose et l'invertit, c'est à-dire le transforme en sucres plus simples, glucose et levulose. LIEBIG et WŒHLER mirent en évidence l'existence d'un principe semblable dans les amandes, agissant sur l'amygdaline pour en provoquer le dédoublement; et ils furent frappés de l'analogie existant entre ce phénomène et ceux provoqués par la cellule levure dans l'acte vital de la fermentation. Vers 1860, BRUCKE prépara à l'aide de la membrane muqueuse de l'estomac, le ferment

d'abord observé par SCHWANN, et qui, agissant sur les matières albuminoïdes insolubles, les transforme en peptones solubles.

Dès ce moment on reconnut que tous ces ferments diastasiques sont associés d'une certaine façon avec les matériaux vivants des cellules animales ou végétales, et on eut vite fait d'attribuer à ces substances un rôle important, voire même primordial, dans la vie des organismes. Ces constatations, déjà vieilles, la science et la perspicacité des chercheurs, n'ont fait qu'en confirmer l'exactitude, par des recherches récentes.

Donc, au début même des études de PASTEUR, vers 1860, on savait pertinemment que les cellules vivantes accomplissent certaines de leurs fonctions vitales grâce à une sécrétion particulière, à une enzyme, ou à une diastase, jouant, à sa façon, le rôle de ferment.

Les ferments proprement dits ou figurés, caractérisés par une vie réelle et une faculté de reproduction, n'agissant comme ferments que pendant le processus de croissance et de multiplication, parce que ce n'est qu'à ce moment qu'ils sécrètent les diastases capables de transformer le sucre en alcool ; les ferments solubles étant des substances susceptibles d'être extraites à l'aide de solvants et de procédés particuliers de l'intérieur des cellules, où ils se trouvent, et susceptibles de provoquer des transformations fermentatives d'une façon tout à fait indépendante de tout phénomène vital proprement dit.

En étudiant ces différentes substances et leurs relations intimes, de classe à classe, il est évident qu'on doit attacher une importance toute particulière à l'étude du protoplasma de la cellule vivante, qui les fabrique de toutes pièces, et chercher à pénétrer les modifications chimiques intimes qui prennent place au sein des cellules pendant la manifestation de la vie. C'est ce qui explique les nombreux travaux qui, dans ces dernières années, sont venus éclairer d'un jour nouveau la plupart des modifications d'ordre chimique engendrées par le métabolisme cellulaire.

Il est évident que pour parler en toute connaissance de cause de la cellule vivante et des matières vivantes, il faudrait savoir quelle est la constitution atomique de celles-ci ; or, la chimie en est encore bien loin, malgré toutes les belles découvertes qui ont été faites depuis quelques cinquante ans ; depuis surtout que la synthèse organique, inaugurée par BERTHELOT, est devenue un instrument de si utiles recherches.

Les protoplasmas sont des composés excessivement délicats, dans lesquels une action chimique un peu énergique détruit précisément

très vite la fonction protoplasmique, c'est-à-dire la fonction d'*être* de la matière vivante. A l'état inerte, c'est-à-dire non vivant, les matériaux protoplasmiques sont de ces substances que nous appelons albuminoïdes, mais sur lesquelles nous ne savons rien, ou presque rien, si ce n'est qu'elles sont aptes à prendre une forme active. Dans le protoplasma cellulaire, dont les fonctions sont avant tout chimiques, les substances albuminoïdes sont unies à une grande masse d'eau et à des matériaux salins divers.

La haute importance physiologique de ces corps, explique les efforts qui ont été faits pour en déterminer les propriétés et les réactions, et pour établir leur structure chimique. Mais, jusqu'ici, ces substances qu'on désigne sous le nom de *porteurs de vie*, et qui sont le substratum le plus important, sinon unique, des phénomènes vitaux, se sont montrées rebelles aux plus savantes analyses ; nous en sommes réduits, quant à leur structure, au vague empirisme des hypothèses.

Cependant, nous savons, il est établi indubitablement ; que la structure de ces substances n'est pas la même quand elles sont au service de la cellule vivante, que quand on les extrait des sucs cellulaires, par un moyen quelconque. Nous savons que sous des influences infiniment faibles, le simple choc, elles sont susceptibles, à l'exemple des corps explosifs, de modifier du tout au tout leurs propriétés, non seulement physiques, mais même chimiques. Nous avons montré ailleurs, que la mort des organes cellulaires, quels qu'ils soient, entraîne à sa suite une modification complète des propriétés physiques et chimiques des albuminoïdes et des matières protéïques voisines ; et l'on peut, en toute logique, conclure à la non identité chimique des albuminoïdes des corps vivants et de ceux des corps morts.

Cette conception est toute récente ; elle a conduit à établir une distinction très nette entre ces deux sortes de matières protéiques, les unes étant *actives* : ce sont les albuminoïdes vivantes, c'est-à-dire fonctionnant encore dans une cellule vivante ; les autres étant inactives, mortes, en un mot, et c'est elles dont l'étude est poussée tous les jours plus avant. En fait, il apparaît que beaucoup d'albuminoïdes sont contenus dans les organismes vivants sous une forme très labile (voir p. 360) et subissent après la mort, ou après qu'elles ont été extraites des cellules, une transformation à la fois physique et chimique. J'ai montré l'existence indubitable de ces substances dans mon ouvrage : *L'Energie chimique primaire de la matière vivante.*

Grâce à la présence de ces substances éminemment actives, toute

cellule animale ou végétale se trouve être le centre d'une activité incessante ; les travaux chimiques qui s'y passent tendent vers un accroissement de sa propre substance soit qu'ils lui fournissent les éléments nécessaires aux synthèses qu'elle dirige, soit qu'ils lui cèdent, par suite de combustion plus ou moins intégrale, ou par suite de tout autre phénoméne chimique, toute l'énergie nécessaire à ces synthèses et au maintien de la vie.

C'est là, en somme, uniquement tout le phénomène d'assimilation qui caractérise un corps vivant, et le diflérencie d'un corps brut. L'ensemble des réactions dont la somme représente la réaction d'assimilation est tel que l'un des corps qui y participent effectivement est l'objet d'une augmentation quantitative, tout en conservant ses qualités.

Soit a ce corps vivant ; λ un coefficient plus grand que l'unité ; q l'ensemble des substances qui ont agi sur lui dans la réaction de l'assimilation, et qui sont les aliments, et représentons par R l'ensemble des substances accessoires formées comme résidu dans la réaction d'assimilation, et auxquelles on donne encore le nom de substances excrémentielles. On peut mettre l'équation d'assimilation sous la forme :

$$\text{I.} \qquad a + q = \lambda a + \mathrm{R}.$$

On donne à cette équation le nom d'*équation de la vie élémentaire manifestée*. Il est nécessaire d'insister sur la différence fondamentale qu'il y a entre cette équation générale qui caractérise un corps vivant, et l'équation générale caractéristique des corps bruts ; en représentant par a un corps brut quelconque, cette équation générale est :

$$\text{II} \qquad a + \mathrm{B} = \mathrm{C}.$$

Un corps vivant peut être, à la fois, le siège de réactions du premier type, et de celles du second ; mais alors que les réactions du second type ne sont pas indispensables, ce corps ne pourrait être un corps vivant, s'il ne donnait pas lieu à celles du premier.

Que la réaction dont la substance a est l'objet soit du type I ou du type II, il y a activité pour cette substance a, mais cette activité a des résultats fort différents dans les deux cas.

M. Le Dantec a donné le nom de *condition n° 1* à l'activité de la substance vivante, dans tous les cas où cette activité peut se traduire par une équatton de la forme I et le nom de *condition n° 2*, à tous ceux

où cette activité se traduit par une équation destructive ordinaire. Il suffit de réfléchir un instant pour remarquer que la *condition n° 1*, exigeant la réunion de certaines circonstances très précises, devra être considérée comme l'exception, tandis que la *condition n° 2* se réalisera d'une infinité de manières. Enfin, les corps vivants, comme les corps bruts, peuvent être dans un état de repos chimique. M. Le Dantec donne à ce troisième état de l'activité chimique des corps vivants, le nom de *condition n° 3*.

L'ensemble des deux conditions 1 et 2, résume l'assimilation et la désassimilation.

Pourquoi la condition n° 1 qui concourt à une synthèse d'un ordre particulier est-elle spéciale aux corps vivants, je ne me charge pas de l'expliquer, tout de suite; mais peut-être, dans la suite, pourrons-nous montrer que cette différence n'en est pas une.

Le mécanisme par lequel une cellule vivante s'accroît est des plus complexes, et le problème que soulève la réalisation de la condition n° 1 est l'un des plus obscurs de toute la chimie.

Les substances *q* les plus disparates, pénétrant à travers la paroi cellulaire, s'y transforment, à l'intérieur de la cellule, en espèces chimiques toutes nouvelles et fort éloignées de ce qu'elles étaient : elles deviennent des substances *a*. Dans aucun cas les principes des tissus ne sont empruntés directement à l'aliment; l'assimilation est un phénomène de synthèse et l'un des plus merveilleux.

Sont-ce les agents de ces phénomènes vitaux, des actions d'ordre extra-chimique, surnaturelles, en quelque sorte, qui dirigent l'organisation de ces corps vivants? Longtemps on l'a cru ; de bons esprits le croient encore ; mais cela n'est pas. Par quel mécanisme, alors, merveilleusement simple ou d'une complexité qui dépasse notre intelligence un être cellulaire, un protoplasma vivant, parvient-il à réaliser successivement la condition n° 1 et la condition n° 2.

La condition n° 1 est une synthèse d'ordre particulier ; mais il n'est pas dit qu'elle s'effectue en un seul temps ; il lui faut même toute une série d'actes chimiques préparatoires, d'analyses et de synthèses élémentaires qui, des substances *q* initiales, préparent les matériaux de cette synthèse finale. Par une série d'actions diastasiques qui hydratent, oxydent et réduisent; coagulent ou décoagulent; dédoublent et reconstruisent, les substances *q* à l'intérieur de la cellule sont successivement traitées comme elles pourraient l'être au laboratoire, par un chimiste merveilleusement adroit, et pour qui la science n'aurait pas d'inconnue.

Les actions diastasiques accomplissent sans effort les mêmes actions que celles qui nécessitent de notre part, au laboratoire, l'intervention de réactifs violents. Je ne parle pas seulement d'hydratation ou de deshydratation, pas plus que des décompositions, des oxydations ou des réductions, mais encore de condensations, de synthèses partielles, d'éthérifications de tout ordre, Voilà ce que savent faire les diastases ; et c'est par l'intervention de ces substances diastasiques merveilleuses, que les protoplasmas cellulaires parviennent à s'accroître. Ces diastases forment, certainement, le lien intermédiaire entre les actions des substances brutes et la réaction de la condition n° 1. Or, elles sont certainement des substances brutes ; mais moins brutes et plus complexes que les autres, et cela nous montre bien que les substances vivantes ne forment, pour nous, un groupe à part, que parce qu'elles nous sont encore mal connues.

L'assimilation est un ensemble de propriétés diastasiques coordonnées vers l'accomplissement d'un but défini, tendant vers un résultat commun : la conservation de l'être cellulaire, de l'individu, de l'espèce ; mais un cristal d'un corps inerte, au sein d'un liquide de même nature ou isomorphe ne travaille-t il pas vers le même but ? Et cependant il est un corps brut ?

Le phénomène de désassimilation est celui grâce auquel se forment les principes non organisés, plus ou moins élémentaires, résultant de dédoublements, d'hydratations, d'oxydations ou de réductions, dûs à l'activité cellulaire. C'est la désassimilation, phénomène d'analyse qui fournit l'énergie nécessaire aux phénomènes de synthèse, par combustion, ou tout autre moyen. C'est un phénomène essentiellement exothermique, l'assimilation étant endothermique. Les phénomènes de fermentation sont essentiellement des phénomènes de désassimilation, d'un ordre particulier, engendrés par les agents diastasiques.

Autrefois, on faisait intervenir l'énergie propre du protoplasma vivant. Les découvertes qui se sont multipliées, en ces dernières années, dans le domaine des actions diastasiques et des actions cellulaires. nous conduisent à considérer toutes les manifestations chimiques des cellules, comme étant sous la dépendance d'une intervention diastasique, et obéissant *aux lois de ces actions*, que nous étudierons plus loin.

Il est aujourd'hui acquis, et nul n'oserait en toute connaissance de cause, le nier, que tous les processus d'analyse qui se passent au sein des cellules, sont dûs à des actions diastastiques ; mais il n'en est pas de

même des synthèses qui se passent dans les mêmes organismes. On s'accorde à considéer la majorité des constructions synthétiques, cellulaires, comme dues à une intervention directe du protoplasma. C'est certainement là un point de vue faux.

D'abord, il est permis de se demander, s'il est logique que deux actions si voisines soient commandées par deux mécanismes aussi disparates ?

La raison seule devrait s'opposer, semble-t-il, à l'admission d'une telle hypothèse. Nous savons du reste, déjà, que pas mal d'actions diastasiques sont reversibles, et, par suite, que les diastases peuvent êtres agents de *synthèses* ! Les lois que nous verrons plus loin nous montreront que toute action diastasique est reversible.

Il est manifeste que ce que nous considérons encore aujourd'hui comme actions protoplasmiques sont aussi actions diastasiques, ou enfin, actions d'ordre voisin : actions chimiques toujours.

Mais restons en à l'étude des fermentations Celles-ci sont intimement associées à des processus de dégradation, au cours desquels les substances complexes qui y prennent part sont dédoublées en corps plus simples. On peut proposer de les définir en disant que c'est la décomposition d'une substance organique complexe, en d'autres substances plus simples sous l'action des sécrétions cellulaires élaborées par le protoplasma.

Cette définition que beaucoup n'acceptent pas encore, se vérifie tous les jours davantage, et il faut espérer qu'à mesure que nos connaissances iront en se perfectionnant, il sera possible de l'étendre. Il n'y a que peu d'années que nous savons utiliser les sécrétions diastiasiques des cellules; et encore, on demeure confondu du petit nombre de diastases utilisées pratiquement, quand on considère la multitude de ces sécrétions, et la variété de leurs actions. Peut-être la connaissance des lois de celles-ci, nous permettra-t-elle une utilisation prochaine plus générale Et n'oublions pas que les diastases sont des sécrétions cellulaires, et que les toxines en sont aussi ; mais là, le problème est encore à peine énoncé.

Ce qui précède montre bien que la différence, qu'on a cherché à établir pendant longtemps, entre l'action des ferments proprement dits et celle des diastases n'en est pas une, puisque le rôle des premiers se borne a sécréter les secondes, et que toutes les actions qu'ils accomplissent, sont accomplies par l'intermédiaire d'une ou de plusieurs diastases.

C'est un problème bien obscur, mais aussi combien passionnant,

que celui de la recherche du mécanisme de formation de ces éléments diastasiques : il est la clef des phénomènes vitaux, Quant sera-t-il résolu ? on ne saurait le dire, mais sa compréhension n'est certes pas au delà des efforts de la science, jalouse de ses droits.

Toute action cellulaire étant une action diastasique, on peut, dans une vne générale, négliger l'étude descriptive des ferments cellulaires, et se borner à indiquer les traits généraux des agents diastasiques qu'ils sécrètent.

Cette façon de faire paraît très logique ; elle a même le mérite de simplifier considérablement un exposé déjà fort embrouillé.

Pour ce qui est de l'étude générale des diastases je ne saurais mieux faire que de renvoyer le lecteur à mon ouvrage : *Les Diastases et leurs Applications*, où il en trouvera une étude suffisante, je me bornerai à signaler ici les caractères généraux de ces substances.

Par leurs propriétés et par les réactions qu'elles engendrent, elles se groupent en diverses familles que nous signalerons ici, en suivant l'ordre que nous avons adopté dans l'ouvrage précédemment cité : Diastases coagulantes et décoagulantes d'abord ; diastases hydratantes et deshydratantes ; diastases oxydantes et réductrices ; diastases de décomposition, enfin.

La fermentation alcoolique. — De toutes les fermentations, la mieux connue est la fermentation alcoolique. Aussi, ai-je cru utile de m'étendre uniquement sur celle-là ; tout ce qui sera dit ici sera vrai, en substance, pour tous les autres modes de fermentation, sauf variantes quant aux agents de la fermentation eux-mêmes.

Dans ce qui précède, nous avons déjà brièvement rappelé par quelles étapes successives ont passé nos connaissances sur ce sujet ; et nous avons établi dans quels rapports étroits la fermentation a été associée avec les problèmes variés qu'a présentés la biologie de la levûre.

Nous avons vu comment les recherches de LAVOISIER basées sur les premiers travaux analytiques de la chimie, ont conduit à la première équation chimique de la fermentation.

Avec PASTEUR, nous avons vu que le problème se complique ; que l'équation de LAVOISIER :

$$C^6H^{12}O^6 = 2C^2H^5OH + 2CO^2$$

cesse d'être rigoureusement vraie ; qu'il faut une place à des produits accessoires formés également aux dépens du sucre.

Mais la formule du saccharose n'est pas celle que croyait LAVOISIER ;

elle est en C^{12} ; or la formule des sucres en C^{12}, ne permet pas un dédoublement simple, comme celui prévu et donné par LAVOISIER. C'est DUMAS et BOULLAY, qui donnèrent une vérification de la formule de GAY-LUSSAC et THÉNARD, en montrant que le saccharose donne de l'alcool, après hydratation :

$$C^{12}H^{22}O'' + H^2O = 4C^2H^5OH + 4CO^2.$$

C'était un premier pas de fait vers la connaissance du mécanisme intime de la transformation du sucre en alcool : la chimie n'avait plus qu'à intervenir avec ses données certaines.

C'est DUBRUNFAUT, connu d'autre part, par des travaux mémorables, qui montra que le saccharose hydraté, donne des sucres incristallisables en C^6, qui sont des sucres directement fermentescibles. BIOT donna à cette opération chimique le nom d'inversion, et montra que les acides peuvent agir de la même façon.

On en était à se demander, comment la levure accomplit cette inversion, opération préliminaire de la fermentation, et opération *toute chimique*, alors qu'à ce moment la fermentation était un acte entièrement vital ; lorsqu'un jeune chimiste, qui devait être une des gloires de la France scientifique, M. BERTHELOT, montra qu'il existe dans la levûre, un agent chimique, une *diastase* capable de provoquer cette inversion. On lui donna le nom d'*invertine* ou de *sucrase*.

Le mécanisme de la fermentation s'éclaircit un peu ; on voit se dessiner deux phases distinctes ; dans la première, le saccharose se trouve scindé par hydrolyse, en deux autres sucres, des hexoses, le glucose et le fructose, comme l'indique l'équation suivante :

$$C^{12}H^{22}O^{11} + H^2O = C^6H^{12}O^6 + C^6H^{12}O^6.$$

Dans la seconde phase réactionnelle, ces deux sucres sont décomposés en donnant de l'alcool et du gaz carbonique, suivant l'équation de LAVOISIER.

Vers 1847, SCHMIDT et DORPAT, trouvèrent de petites quantités d'acide succinique dans les liquides fermentés ; mais c'est aux patientes et méticuleuses recherches de PASTEUR, que nous devons de savoir que dans toute fermentation, une petite fraction du sucre total ne subit pas la décomposition fermentative ordinaire, mais se partage en glycérine acide succinique, et gaz carbonique. Cette formation de glycerine et d'acide succinique peut êt re représentée à partir du sucre, par l'équation suivante :

$$49C^6H^{12}O^6 + 30H^2O = \underset{\text{acide succinique}}{12C^4H^6O^4} + \underset{\text{glycérine}}{72C^3H^8O^3} + 15CO^2.$$

On a étudié de très près les variations de glycérine et d'acide succinique, produits dans une même fermentation ; et, rapprochant les chiffres obtenus de la proportion, on a cherché à traduire le résultat final par une équation totale.

Il est à remarquer que cette équation ne peut être qu'une réaction empirique, qui superpose plusieurs phénomènes qui n'ont de commun, très vraisemblablement, que leur nature diastasique.

Voici cette équation empirique :

$$1000C^6H^{12}O^6 + 30H^2O = 1902C^2H^5OH + 72CH^2OH.CHOH.$$
$$CH^2OH + CH^3.CH^2.CH^2.CO^2H + 1932.CO^2.$$

Elle est simplement approximative, car l'expérience montre qu'il y a encore d'autres corps produits dans une fermentation.

Béchamp, et plus tard Duclaux, ont montré qu'il se forme également de l'acide acétique en petite quantité dans toute fermentation alcoolique. D'après Duclaux, sa présence est constante, mais excède rarement 0,05 pour cent du sucre total, si l'on met fin à l'expérience dès que la fermentation est terminée.

On s'accorde à reconnaître que le carbone, qui figure dans ces acides gras, vient du sucre. C'est indubitable. Mais là où on n'est plus d'accord, c'est sur le mécanisme de formation de ces acides. Les uns (presque tout le monde); leur donnent une origine vitale, croient voir en eux des produits de secrétion ou d'excrétion du travail protoplasmique; ils sont, dit-on, le produit d'une action vitale au même titre que l'alcool est le produit d'une action diastasique. Erreur, disons nous. La distinction faite ici est inutile, le protoplasma ne saurait procéder par réaction d'essence vitale et par réaction diastasique.

On a vu, autrefois, que la vérité n'était pas du côté de la force vitale, dans toutes les actions qu'on a su disséquer ; elle ne saurait être aujourd'hui une moyenne empirique entre les deux ; elle est d'un côté ou de l'autre : elle est dans les fonctions diastasiques.

Magnès Lahurs en 1854, a montré que toute fermentation est accompagnée de la production de petites quantités d'aldéhydes. Le fait a été vérifié ensuite par Linossier et Roux et a été l'objet d'une intéressante étude de M. Rœser. De même, on constate toujours que l'alcool éthylique est accompagné de proportions faibles et variables d'alcools supérieurs, et notamment, des alcools propylique, isobuylique, amylique,

caproïque, œnanthylique, et caprylique. On rencontre parfois d'assez fortes quantités d'alcool amylique.

Il est intéressant de chercher à établir quel est le mécanisme de dislocation du sucre, dans le cas de ces alcools ; cette étude n'a pas encore été poussée très loin ; pour le moment, nous nous contenterons d'établir l'équation théorique de cette dislocation : Considérons l'équation générale de la formation des alcools monovalents à partir des sucres en C^6.

On a :

$$x C^6H^{12}O^6 + y H^2O = a C^nH^{2n} + 2O + b.\ CO^2.$$

Cette équation conduit aux conditions suivantes :

$$4x = na + b.$$
$$12x + 2y = (2n + 2)\ a$$
$$6x + y = a + 2b.$$

d'où l'on tire :

$$x = n$$
$$y = -2(n - 2)$$
$$a = 4$$
$$b = 2n.$$

Soit l'équation générale :

$$n\ C^6H^{12}O^6 = 4C^nH^{2n} + 2O + 2nCO^2 + 2(n - 2)\ H^2O$$

Résolvons cette équation générale, dans le cas de l'alcool éthylique ; on a :

$$6x = 2a + b.$$
$$12y + 2y = 6a$$
$$6x + y = a + 2b,$$

D'où $y = 0$ et $a = b = 2$,

En nous rapportant à l'équation générale, on vérifie immédiatement ce résultat. On voit de même que dans le cas de l'alcool méthylique, l'eau repasse dans le premier membre, $n - 2$ est négatif :

$$C^6H^{12}O^6 + 2H^2O = 4CH^3OH + 2CO^2.$$

Appliquons l'équation au cas de l'alcool propylique ; on trouve immédiatement :

$$b = 6,\ a = 4,\ y = 2,\ x = 3$$

D'où :

$$3\ C^6H^{12}O^6 = 4C^3H_7OH + 6CO^2 + 2H^2O.$$

Mais l'équation générale, que nous avons écrite plus haut, n'est pas la seule possible ; il en existe une autre qu'on trouve facilement, et qui est la suivante :

$$(22 - 1)\, C^6H^{12}O^6 = 6\, C_nH^{2}{}_n + 2O + 6\,(n - 1)\, CO^2 + 12\,(n - 2)\, H.$$

où l'on voit apparaître de l'hydrogène.

Ici le facteur du terme hydrogène disparaît dans le cas de $n = 2$; il passe dans le premier membre pour $n = 1$; et reste au second pour tous les alcools au-delà du propanol. Il résulte de ceci que, lorsqu'on trouve un alcool supérieur dans un liquide de fermentation, on doit hésiter entre les deux formules de réactions qui peuvent se superposer, ou s'opérer indépendamment l'une de l'autre. Ce qu'il y a de certain, c'est qu'il n'en est aucune autre de possible entre le sucre et l'eau.

La proportion de ces divers produits accessoires semble varier beaucoup suivant les différentes conditions de la fermentation. Il se produit plus d'acide succinique dans une fermentation lente que dans une fermentation rapide ; d'autre part, les différentes variétés de levures se conduisent d'une façon bien différente eu égard à des différents produits. En fait, il semble que la formation de ces produits accessoires soit beaucoup plus intimement liée à la vie biologique de la levure que la production de l'alcool éthylique.

C'est ainsi que, récemment, j'ai pu constater que dans le cas d'une fermentation en présence de hautes doses d'acide sulfureux, il se fait plus d'aldéhyde et plus d'alcools supérieurs.

Pendant longtemps, on n'a su obtenir de l'alcool qu'à partir du saccharose ou de ses produits d'hydrolyse. Dans ces dernières années, l'histoire des sucres a été éclairée d'un jour nouveau grâce à de fort belles recherches, dues en particulier à Émile Fischer. Sans entrer ici dans des détails qui ne seraient pas à leur place, nous indiquerons simplement qu'on peut diviser les sucres en deux groupes ; les uns, et ce sont les plus simples, répondent à la formule générale $C^n\, H^{2n}\, O^n$; la valeur de n va, dans les sucres actuellement connus de 3 à 9. Les sucres du second groupe sont plus complexes, et sont formés, tout au moins on l'admet théoriquement, de la combinaison de deux ou trois molécules d'un hexose, avec élimination d'une ou deux molécules d'eau.

A ce dernier groupe appartient le sucre de canne $C^{12}H^{22}O^{11}$, correspondant à $2\,(C^6H^{12}O^6) - H^2O$; le raffinose, $C^{18}H^{32}O^{16}$; correspondant à $3\,(C^6H^{12}O^6) - 2H_2O$. Ce groupe correspond aux sucres qu'on désigne sous le nom générique de polysaccharides. Les sucres fermentescibles,

paraissent appartenir uniquement aux produits du premier groupe, et, en particulier aux hexoses, sucres en C^6.

Quelques autres sont également capables de fermenter, mais seulement ceux où la valeur de n est divisible par 3.

Quelques polysaccharides apparaissent comme étant fermentescibles et en particulier le saccharose et le maltose. Mais, nous avons vu plus haut que cette fermentescibilité est le résultat d'une action chimique hydratante, due à l'intervention d'une diastase, la sucrase, qui les transforme en hexoses.

Les différents hexoses sont, eux aussi, plus ou moins facilement transformés en alcools et en gaz carbonique Le glucose est celui dont la transformation est la plus facile ; le fructose vient ensuite ; quant au galactose, il présente de réelles difficultés de fermentation.

L'activité d'une fermentation dépend aussi beaucoup de la nature de la levure utilisée. Nos connaissances sur ce sujet se sont considérablement accrues, dans les vingt dernières années ; on doit beaucoup dans ce sens, aux belles recherches du savant danois Hansen.

Ceci est une preuve de plus à l'appui de la théorie diastasique que nous soutenons ; car il est certain que les levures d'espèces différentes secrètent des diastases différentes ; nous en avons la preuve aujourd'hui, par ailleurs ; mais on conçoit très mal qu'autrement elles produisent des produits de secrétion autres. Il est difficile d'évaluer l'influence des recherches de Hansen sur nos connaissances relatives à la biologie de la cellule levure. Il semble qu'on soit parfaitement en droit de dire que, depuis Pasteur, nul n'a fait autant en vue d'élucider le problème de la fermentation alcoolique. Hansen est l'un des premiers qui aient fait connaître des méthodes précises pour la culture et la sélection des microorganismes, ce qui a permis d'étudier avec sécurité et certitude leurs secrétions diastasiques. Il est le premier, à avoir nettement mis en évidence que les saccharomyces forment réellement un groupe à part, parmi les microorganiques producteurs d'alcools, et il a donné des vues nouvelles quant aux espèces et aux races de levures.

Nous ne saurions entrer ici dans aucuns détails à ce sujet, car il s'agit beaucoup plus de propriétés purement biologiques que de questions de physico-chimie, que seules nous nous proposons d'étudier à cette place.

Ces recherches ont eu, comme résultat le plus important, de mettre en évidence le rôle prépondérant de la fonction diastasique chez les levures. C'est ainsi qu'on a reconnu que le mode d'agir des levures sur un mélange de différents sucres, et souvent très différent. La plupart des

levures renferment des diastases hydratantes, susceptibles de provoquer l'hydrolise des polysaccharides, saccharose et maltose. Si. cependant, une levure ne renferme pas de tels diastases, elle est impuissante à faire fermenter de telles sucres. Notamment, les levures qui ne secrètent pas de sucrase, sont sans action sur le saccharose. Les six espèces de saccharomyces vrais de HANSEN, font touts les six fermenter le saccharose et le maltose.

Le *saccharomyces maximus* en diffère par ce fait, qu'il n'attaque pas le maltose, tandis que le *saccharomyces membranæfaciens* est sans action sur les polysaccharides en bloc.

On voit, d'après ceci, que la fermentation des sucres par la levure est une propriété des secrétions de la cellule vivante, et on conçoit que toute cause ayant une influence quelconque sur la vie de la levure, aura également sa répercussion sur ces sécrétions.

Les substances qui agissent comme aliment pour la levure activent généralement le pouvoir de fermentation, mais dans de certaines limites seulement ; les acides et les bases, ont une action nuisible sur l'activité cellulaire, qui croît avec leur concentration.

Il existe, à côté de la levure, divers autres organismes aptes à provoquer des fermentations alcooliques. C'est ainsi que dans certaines contrées, en Orient, notamment, on utilise pour la préparation des boissons alcooliques, des moisissures à propriétés très intéressantes, telles que l'*Aspergillus orizae* (1), l'*Aspergillus Wentii*, les *mucors*, le *Rizopus orizae*, le *Monillia Javanica*. Ces espèces, outre qu'elles jouissent de la propriété de faire fermenter les sucres en C^6, comme la levure, sécrètent des diastases analogues à l'amylase et de la sucrase, ce qui leur permet, non seulement de faire fermenter directement le sucre de canne, mais encore de transformer les matières amylacées en alcool, directement.

Le nombre des espèces jouissant de cette propriété de produire de l'alcool, est du reste, très grand. Nous n'en signalerons que quelques-unes, comme complément à l'étude de la production diastasique de l'alcool.

En 1891, M. le professeur PERDRIX (2), a découvert dans les eaux

(1) Je remercie vivement ici M le Dr LŒW, de Tokio, des envois de moisissures et de levure qu'il a bien voulu me faire ; je dois remercier aussi, M. H. NEUVILLE, du Muséum, qui a bien voulu également partager ses collections avec moi ; et enfin, M. PRINSENS GERLICQ, de Java, et M. CH. de COUTOULY, Consul général de France aux Indes Néerlandaises, qui m'ont également fourni des échantillons des espèces originaires des Indes Néerlandaises.

(2) Qu'il me soit ici permis de remercier M. le professeur PERDRIX de la grande

de la Seine, un bacille particulier auquel il a donné le nom de *Bacillus amylosyme*, qui agit sur l'amidon en donnant de petites quantités d'alcool éthylique et d'alcool méthylique ; cet organisme peut vivre dans de l'amidon en symbiose avec de la levure.

Fitz a découvert un bacille auquel il a donné le nom *bacillus éthylicus*, qui transforme la glycérine en sucre. Emmerling a montré encore que le *Granulobacter butylicus*, donne de l'alcool butylique, avec le glucose.

Il n'y a pas que les cellules des organismes végétaux inférieurs qui soient aptes à donner de l'alcool. De nombreux faits nous conduisent à dire que c'est là une propriété presque générale de tous protoplasmas vivants, mais qui ne se manifeste que dans des circonstances particulières de vie, et notamment en l'absence d'hydrogène. Les premières observations à cet égard datent de 1820, et furent faites par Bérard. Tout incomplètes qu'elles furent, elles nous apprennent que, quand on enferme des fruits dans un vase clos, rempli d'un gaz inerte, au préalable ; il y a formation d'anhydride carbonique et d'alcool.

Lechartier et Bollamy reprirent avec grand soin ces expériences en 1869 et 1872, et arrivèrent au même résultat.

Ces expériences de Lechartier et Bollamy ont été reprises bien des fois, par Pasteur d'abord, puis par un grand nombre de savants.

Quand des fruits cueillis avant qu'ils soient mûrs, sont mis à murir dans un endroit où ils ont le contact de l'oxygène. il n'y a aucune formation d'alcool. Il est manifeste que la formation d'alcool observée dans les expériences que nous venons de signaler, est le fait de conditions expérimentales particulières.

Bréfeld, en 1876, et de Lucas, en 1878, sont arrivés à des résultats en tous points identiques, en opérant avec des graines, des feuilles ou des jeunes tiges. Vers la même époque, M. Müntz a montré que si on cultive des végétaux dans une atmosphère d'azote, il y a production d'alcool dans leurs cellules.

Berthelot, en 1893, a déterminé la présence de l'alcool dans les feuilles de blé.

En 1899, Mazé a montré qu'il existe de l'alcool dans les feuilles de vigne : 35 grammes de feuilles fraîches lui ont donné 50 milligrammes d'alcool. Il montra également que des pois mis à germer à l'abri de l'accès de l'oxygène, renfermaient une certaine quantité d'alcool.

Devaux a mis en évidence, que l'alcool peut prendre naissance dans

complaisance dont il a fait preuve à mon égard en me faisant remettre un tube de culture pure de son bacille pour mes études personnelles.

des tiges ligneuses, et que sa présence est liée à une asphyxie partielle des cellules des tissus.

Il a montré que cette asphyxie interne se rencontre dans quelques espèces ligneuses d'une façon normale, et il a constaté que de telles espèces renferment environ 1 pour 0/000 d'alcool absolu.

GERBER, en 1896, a également fait quelques expériences qui montrent bien le pouvoir ferment du protoplasma des cellules de quelques végétaux supérieurs. En opérant sur des fruits riches en tannin, il constate que pendant la maturation, il y a disparition du tannin. Mais il ne semble pas que l'alcool ait ce tannin comme origine. Il est plus vraisemblable d'admettre qu'il provient du sucre. GERBER admet que cette formation d'alcool est due à l'absence d'oxygène pendant le processus de la maturation.

La petite digression que nous venons de faire, nous montre combien sont nombreux les organismes capables de produire de l'alcool à un moment donné de leur vie. Jusqu'ici, nous avons pris soin de ne rien préjuger sur ce qu'est, en son essence, le mécanisme de cette formation.

Suivant PASTEUR, le pouvoir ferment de la levure est intimement lié au phénomène de nutrition, à l'absence de l'oxygène ; et la décomposition du sucre, dans ces conditions, traduit le besoin respiratoire de la levure. Pour confirmer cette façon de voir, PASTEUR élevait comparativement des levures dans des mouts privés d'oxygène, et dans des mouts fortement oxygénés. Dans ces conditions très différentes, il a constaté que la levure ne se comportait pas du tout de la même façon, et que les poids de levure obtenus pour une même quantité de sucre utilisé, sont bien différents dans l'un et l'autre cas. Quand on opère à l'abri de l'oxygène, la fermentation marche avec une grande lenteur et il n'y a qu'une très petite quantité de levure formée ; mais, par contre, pour une partie de levure formée, on constate la transformation de 60 à 80 parties de sucre, en alcool. Dans le cas où l'on opère en présence d'oxygène, au contraire, on obtient un abondant dépôt de levure ; mais, pour une partie de levure, on n'a plus que 3 ou 4 parties de sucre transformés en alcool. Il ne serait pas exact de croire que, dans ce dernier cas, la puissance de la levure s'est trouvée affaiblie, car il est facile de montrer que si l'on vient à priver cet essai de l'oxygène qu'il recevait primitivement, il prend, immédiatement, l'allure du premier.

PASTEUR en conclut que la fermentation est un phénomène de vie sans air, et que la levure fonctionne comme ferment, parce qu'elle cherche à satisfaire son besoin respiratoire, et prend l'oxygène aux matériaux oxygénés qui peuvent lui en fournir.

Cette façon de voir ne fut pas acceptée sans critiques, SCHUTZEMBERGER en fut un redoutable adversaire. Il montra que PASTEUR ne tenait pas entièrement compte de tous les faits observés. En présence d'oxygène, on obtient une fermentation très active, quoique, cependant, on admette que la levure a, poids pour poids, un pouvoir ferment moindre.

Pour SCHUTZEMBERGER, le pouvoir de décomposer le sucre n'était pas identique au pouvoir respiratoire; et il les sépare l'un de l'autre, en élaborant une hypothèse sur la nature de ce phénomène. La cellule levure, suivant lui, jouit de ces deux propriétés : celle d'être ferment et celle de respirer, d'une façon distincte et indépendante l'une de l'autre. Si la décomposition du sucre n'était que le résultat de l'effort fait par la cellule-levure, en vue de respirer aux dépens d'une fraction de l'oxygène contenu dans la molécule du sucre, il est manifeste que dans le cas d'une aération suffisante, il ne devrait pas y avoir production d'alcool du tout.

SCHUTZEMBERGER appuyait ses objections, sur un certain nombre d'expériences, faites en vue de montrer comment varie le phénomène respiratoire dans différentes conditions.

Nous n'avons pas à entrer ici dans le détail opératoire; il nous importe seulement de considérer qu'en rapprochant les phénomènes décrits par différents auteurs, des observations de LECHARTIER et BELLAMY, il en découle d'intéressantes conclusions. D'abord, la cellule-levure apparaît comme capable de deux sortes de travaux bien distincts; d'une part, une production d'alcool, et d'autre part, un phénomène de reproduction, c'est-à-dire d'accroissement. Ces deux phénomènes sont totalement indépendants l'un de l'autre, et ont des causes nettement distinctes; mais, se passant côte à côte, et étant commandés par un même organisme, il est facile de concevoir qu'ils suivront difficilement une marche parallèle; la prépondérance de l'un se fera au détriment de l'autre.

Il a été admis — et il est bien peu de gens qui ne l'admettent pas encore aujourd'hui, bien à tort je crois —; que l'acte par lequel la levure emprunte au sucre de l'oxygène, est le même que celui qui fournit de l'alcool. C'est là, à mon sens, une erreur fondamentale. La levure et les autres organismes producteurs d'alcool qui ont été cités jusqu'ici, ne sont pas capables par eux-mêmes de donner de l'alcool en agissant sur le sucre. Les uns et les autres, sont simplement capables de sécréter une *diastase alcoolique*.

La levure se nourrit, s'accroît, multiplie sa propre substance, sui-

vant l'équation vitale vue ailleurs; elle secrète des diastases, mais l'alcool est pour elle un produit qu'elle ignore et dont la production ne l'intéresse que par l'énergie qu'elle retire de sa formation, tout à fait indirectement. Cette fonction de la cellule-levure que nous voyons paraître maintenant pour la première fois dans ce long exposé, n'est pas connue depuis longtemps. Pendant le développement graduel de nos connaissances sur les diastases, l'esprit de beaucoup de physiologistes avait admis la possibilité d'existence d'un corps de cet ordre, et apte à provoquer la fermentation alcoolique. On sait, que la cellule-levure renferme plusieurs diastases différentes et notamment de la sucrase, de l'amylase, de la glucase, et un certain nombre de diastases digestives; cependant, jusqu'en 1896, tous les efforts faits en vue d'arriver à en isoler une diastase proprement alcoolique, s'étaient montrés stériles.

Pendant les derniers mois de sa vie, CLAUDE BERNARD, dont le nom est intimement lié à l'évolution de la biologie, et d'une façon plus précise et plus ferme que celui de PASTEUR; s'était essayé à pénétrer ce mécanisme, en étudiant la formation de l'alcool dans le moût de raisin, dans des conditions particulières. Il montra, de la sorte, dans certaines expériences, que l'alcool peut apparaître et croître en l'absence de tout organisme vivant; et il en avait conclu à l'intervention d'un agent diastasique, mais il ne put parvenir à l'isoler.

Ces expériences furent publiées d'une façon posthume par BERTHELOT en 1878. En 1896, un savant allemand, BUCHNER, parvint à ce résultat.

BUCHNER a découvert sa diastase dans les levures alcooliques; celles-ci ne l'exsudent, cependant, à aucun stade de leur évolution, ce qui explique bien qu'elle n'ait pas été vue avant; pour l'obtenir, il est absolument nécessaire de détruire les cellules par une action mécanique, et de les soumettre ensuite à une très forte pression. L'utilité incontestable de cette opération pour obtenir certaines sécrétions protoplasmiques, avait été reconnue depuis longtemps; FERNBACH l'avait démontrée en 1889, et MM. KOCH et BUCHNER s'en étaient récemment servi pour extraire la toxine du bacille tuberculeux.

Le procédé employé par BUCHNER est le suivant; on prend 1 kilogramme de levure pressée à 50 atmosphères, qu'on mélange intimement à 1 kilogramme de sable quartzeux et à 250 grammes de kiselgühr; la masse est ensuite rendue plastique et pâteuse par un broyage convenable qui s'opère par petites fractions. On enferme

ensuite le tout dans un double linge, et on soumet graduellement à une pression de 500 atmosphères; on récolte le liquide qui s'écoule. La masse ainsi traitée est reprise par 140 centimètres cubes d'eau et soumise pendant deux nouvelles heures à une pression croissant graduellement jusqu'à 500 atmosphères, le liquide qui s'écoule est joint au premier. L'ensemble représente environ 500 centimètres cubes.

On filtre ce liquide sur un filtre à plis; et on obtient un liquide jaune clair, à odeur caractéristique, de densité 1,04; on le conserve dans un vase refroidi. Introduit dans une solution de saccharose, il y provoque un dégagement d'anhydride carbonique et la formation d'alcool.

La fermentation provoquée par l'extrait de levure est le fait d'une diastase contenue dans celui-ci, et à laquelle BUCHNER a donné le nom de *zymase*, nom déjà utilisé pour caractériser le groupe entier de ces diastases intra-cellulaires de fermentation, et auquel on pourrait, avantageusement substituer, comme je le proposai déjà en 1900; celui de *zymo-buchnerase*.

On a cru longtemps que la zymo-buchnérase de la levure, provoque simplement un dédoublement du sucre en alcool, et anhydride carbonique sans formation d'aucuns produits accessoires; mais des recherches toutes récentes, ont montré, que si ce fait est vrai pour certaines zymases ayant une autre origine, la zymase extraite du suc cellulaire de la levure, renferme d'*autres diastases* donnant de la glycérine et des acides gras.

L'extrait de levure renfermant la zymo buchnérase, se comporte vis-à-vis des agents chimiques et physiques, absolument comme tout autre extrait diastasique, mais est très difficile à conserver; à moins cependant qu'on ne le fasse dans une solution de blanc d'œuf à 10 o/o.

BUCHNER a montré que si on le dessèche à froid, dans le vide, sur des plaques de verre; il peut être conservé pendant environ trois semaines sans perdre beaucoup de sa puissance.

Les sucres que la zymo-buchnerase est apte à dédoubler sont ceux que la levure est capable elle même de faire fermenter; tels sont le sucre de canne, le maltose, le glucose et le fructose; mais le lactose et la mannite restent inattaqués. Il est bon de remarquer que la zymase qu'on prépare avec le suc de levure renferme de la sucrase, autrement il est certain qu'elle ne ferait pas fermenter le saccharose. Elle contient également les autres diastases hydratantes correspondantes aux

polysaccharides qu'elle attaque ; c'est un corps très impur, et qu'on ne sait pas encore purifier jusqu'ici.

Des recherches récentes ont montré que la zymase alcoolique existe, en plus ou moins grande quantité dans une cellule-levure, suivant sa race, et, dans une même cellule, suivant les moments où on la considère. La sécrétion de cette diastase par le protoplasma paraît être intermittente, et due, seulement, à certaines conditions extérieures. Ceci nous rappelle le fonctionnement des cellules de certaines glandes, telles que celles des parois stomacales, qui ne sécrètent leurs diastases caractéristiques que quand on les excite par l'acte de l'alimentation,

Depuis la découverte de Buchner, l'attention des savants s'est portée sur la production de l'alcool dans les fruits et les autres organes des plantes, quand on les prive d'oxygène ; et divers auteurs ont montré qu'il y a, dans ce cas, sécrétion d'une zymase alcoolique, dont la manifestation a lieu dans des circonstances anormales de vie.

Nous voici arrivés, maintenant, au terme de nos connaissances essentielles sur la levure ; et cet organisme, en tant que producteur d'alcool, nous apparaît uniquement comme un sécréteur de diastases : l'une hydratante, et l'autre de dislocation ou alcoolique : une sucrase et une zymase.

Si la levure n'était qu'un producteur d'alcool, elle n'aurait besoin que de ces deux fonctions ; mais elle est, avant tout, une cellule vivante, et ce n'est que tout à fait accidentellement qu'elle nous apparaît comme ferment alcoolique.

Obéissant aux lois des êtres vivants, elle cherche constamment à donner à l'équation de vie manifestée, vue ailleurs, une amplitude de plus en plus considérable. C'est d'une façon tout à fait anormale que le terme λ de cette équation est faible, et que la levure se fait ferment alcoolique. Pourquoi cela est-il ? Pasteur disait que cela tient au besoin respiratoire de la levure. Or, cela n'est pas ; cela tient, plutôt à ce fait, qu'en milieu oxygéné la levure se pourvoit en énergie par une combustion vraisemblablement diastasique, et qui en en l'absence d'oxygène elle emprunte cette énergie à une dislocation diastasique : celle du sucre.

Ces sécrétions diastasiques de la levure ont été soumises à une série d'études.

En 1892, O'Sullivan a montré que la fonction hydratante de la levure suit une marche analogue à celle d'une action purement chimique, dont la vitesse est représentée par une ligne droite ; dans le cas

du maltose et du dextrose, la vitesse de la fermentation est proportionnelle à la masse de sucre présente. Brown a montré, qu'il n'y a pas de proportionnalité entre le poids de levure formé et la masse de sucre fermentée, et que la fermentation marche mieux en présence d'oxygène, que sans oxygène. C'est là une contradiction très nette à la théorie de Pasteur.

Priot et Schulze ont fait des expériences de mesures quantitatives sur la fermentation de mélanges de dextrose et de lévulose, de maltose et de dextrose, d'où il ressort que la vitesse de fermentation de ces sucres, dépend de la vitesse avec laquelle ils se diffusent à travers la membrane de la cellule-levure ; c'est-à-dire, encore, à leur pression osmotique. Knecht a montré qu'il existe deux variétés de levure qui font fermenter le dextrose plus rapidement que le lévulose.

Le processus de la fermentation est, comme nous l'avons fait ressortir tout au long de ce qui précède, un phénomène exothermique.

Bouffard a mesuré la quantité de chaleur mise en jeu dans cette opération ; il a trouvé qu'elle est de 23,5 calories pour 1 gramme de sucre. La théorie indique 32,07 calories, ce qui montre que la levure avait absorbé 8 cal. 5 pour ses propres synthèses constructives.

Comme je le disais plus haut, la sucrase et la zymase, ne sont pas les seules diastases que puisse sécréter la cellule-levure ; ce sont les plus importantes au point de vue de la fermentation alcoolique, voilà tout.

Suivant les circonstances, suivant que ses besoins l'exigent, la levure sécrète et parfois en grande abondance, d'autres diastases. J'ai montré, il y a quelques années, qu'elle renferme en abondance une diastase réductrice; je n'y ai pas trouvé d'oxydases, mais j'ai eu tort, je crois, de conclure qu'elle n'en pouvait pas sécréter.

Oui, sans doute, elle n'en secrète pas dans les circonstances où je me suis placé, c'est-à-dire dans le cas favorable à la fermentation alcoolique avec sécrétion maximum de zymase et de diastases réductrices ; mais il est très possible que dans des levures d'aérobiose, il y ait des oxydases, et cela expliquerait pourquoi les diastases réductrices sont rares, dans les levures de panification, ainsi que je l'ai constaté.

Dans les fermentations secondaires de brasserie, on voir intervenir une action diastasique nouvelle de la levure. Il existe, à ce moment, dans la bière, à côté de petites quantités de maltose, de ces substances encore très mal définies, formant la série des dextrines et transformables en sucres par une hydratation.

La levure opère à elle seule lentement, ce travail d'hydratation, et, pour ce faire, elle secrète une *dextrinase*.

Il ne faudrait pas croire que cette sécrétion de diastases multiples se passe normalement ; elle dépend des conditions dans lesquelles se trouve placée la levure, et c'est ce qui explique que certaine levure puisse perdre ses qualités premières quand on la change de milieu. Par analogie aussi, c'est à cela que certains microbes doivent de perdre leur virulence, ou, au contraire, d'en acquérir une, quand on change leur mode de vie ou de nutrition.

Etude mathématique de la fermentation

Appelons S la quantité de sucre consommée pendant une fermentation ; α la quantité de levure produite ; m la quantité de sucre nécessaire pour former les substances de l'unité de poids de levure ; $m\alpha$ devient la dépense de construction ; $S - mL$ la dépense d'entretien ; soit l la quantité moyenne de levure ; t la durée de la fermentation exprimée en jours ; n la quantité de sucre nécessaire pour construire l'unité de poids de levure en 24 heures, on peut écrire :

$$S - mL = lnt. \tag{1}$$

L'expérience montre que dans le cas d'une levure fonctionnant en milieu fortement aéré et ne donnant pas d'alcool, on a : $l = \frac{\alpha}{3}$. D'où :

$$S - nL = \frac{1}{3} Lnt. \tag{2}$$

On déduit facilement de là le *pouvoir ferment* d'une levure, mesuré par le rapport $\frac{S}{L}$.

$$S = 2L + nLt \tag{3}$$

(L'expérience montre que $l = \frac{1}{2}$ dans les cas ordinaires).

D'où l'on tire :

$$\frac{S}{L} = 2 + nt.$$

On voit que $\frac{L}{S}$ croît proportionnellement au temps et représente un

espace si n est une vitesse (la vitesse de diffusion du sucre à travers la paroi cellulaire).

En considérant l'équation (1) on peut écrire :

$$S = ml + nlt.$$

$$\frac{S}{L} = m + nbt.$$

en posant $b = \frac{l}{L}$

$$\frac{S}{Lt} = m + nb.$$

Faisons expérimentalement $m = 0$ — $b = 1$ on a $\frac{S}{Lt} = n$ on a $\frac{S}{Lt} = a$, qui est l'énergie du ferment.

Avec les notions diastasiques que nous avons développées ici, n est l'activité de la zymase.

Influence des antiseptiques sur la fermentation alcoolique. — Un agent antiseptique peut avoir deux actions très nettement tranchées. Ou bien, il agit sur la levure considérée comme végétal, ou bien, il agit sur les secrétions diastasiques. Dans le premier cas, toute substance qui gène la multiplication de la levure est un antiseptique pour le végétal levure ; toute substance qui ralentit l'action de la diastase est un antiseptique de la fermentation.

Cette étude de l'action des antiseptiques sur la marche d'une fermentation est extrêmement importante, non seulement par ses résultats pratiques, mais encore par les données théoriques qui en découlent. Je n'y insiste pas ici, mais j'aurai l'occasion d'y revenir dans un travail prochain.

Mode d'action des diastases. — Dans ce qui précède, nous avons suivi à pas rapides les manifestations des diverses théories qui ont été mises en avant pour expliquer, à différentes époques, les phénomènes de fermentation.

Il s'en est dégagé pour nous une notion très nette : les fermentations, toutes les manifestations vitales, sont des actions diastasiques.

Cette idée n'est pas aussi récente qu'on serait tenté de le croire. Elle s'était déjà présentée à l'esprit des chercheurs, il y a longtemps ; mais le défaut de faits précis en avait fait reculer l'avènement jusqu'à ces dernières années.

C'est en 1856 que Maurice Traube fit, de l'origine et de l'influence

des diastases, la base d'une théorie nouvelle des phénomènes de fermentation. Suivant cette hypothèse, les fermentations ne sont pas conduites par les microorganismes eux-mêmes, mais bien par les agents diastasiques qu'ils secrètent et qui sont le fruit de leur activité vitale. Cette hypothèse a eu le grand mérite de réunir en un seul groupe de phénomènes, toutes les fermentations variées de la nature, et elle montre, en outre, que la fermentation alcoolique n'est pas quelque chose de *sui generis*, mais qu'elle n'est que la manifestation d'une propriété très générale, qu'ont les cellules vivantes, de secréter une zymase, en certaines circonstances de leur vie.

Berthelot a été un des premiers chimistes à accepter, au début, cette vue, tout hypothétique, alors.

Les expériences de Lechartier et Bellamy et de Pasteur, répétées par des milliers de savants depuis, en forment aujourd'hui une base solide et qui paraît inattaquable.

Le mode d'action exact des diastases est encore aujourd'hui un vaste champ ouvert aux hypothèses et le restera, jusqu'au jour où nous arriverons à quelques conclusions certaines quant à leur nature réelle et à leur constitution.

Nous verrons, dans un prochain paragraphe, à quelles conclusions a conduit leur analyse et à quelles déductions théoriques nous avons été amenés quant à leur nature et leur constitution : rien de très précis encore. On connaît cependant, avec quelque certitude, diverses phases de leurs actions.

Nous avons déjà vu plus haut, qu'on peut grouper les diastases en séries suivant les actions qu'elles produisent; que celles-ci sont hydratantes ou deshydratantes, oxydantes ou coagulantes et décoagulantes réductrices, décomposantes et synthétiques.

Nous allons résumer brièvement, en donnant des exemples, les principales actions qu'elles commandent. C'est la meilleure façon de faire comprendre le rôle qu'elles jouent, et de permettre au lecteur de se faire une idée de leur importance.

Action sur les hydrates de carbone (**Polyoses**). — Il y a d'abord l'action hydratante. L'amylase en agissant sur l'empois d'amidon, le liquéfie, puis le transforme en maltose. C'est, en réalité une opération très complexe. Suivant Brown et Morris, il se formerait d'abord de l'amylodextrine $(C^{12}H^{20}OO^{10})^{31}$, constituant principal de l'amidon soluble; puis de malto dextrine $(C^{12}H^{20}O^{10})^{5}$. $C^{12}H^{22}O^{11}$; puis de l'isomaltose et du maltose.

L'ensemble de l'action de l'amylase du malt serait donc représentée par le jeu suivant d'équations :

$$(C^{12}H^{20}O^{10})^{54} + 3H^2O = 3\,[(C^{12}O^{20}H^{10})C^{12}H^{22}O^{11}]$$
$$3\,[C^{12}H^{20}O^{10})^5\,C^{12}H^{22}O^{11}] + 45H^2O = 54\,[(C^{12}H^{20}O^{10})\,{}^5C^{12}H^{22}O^{11}]$$
$$9\,[(C^{12}H^{20}O^{10})\,{}^5C^{12}H^{22}O^{11}] + 45H^2O = C^{12}H^{22}O^{11} = 54C^{12}H^{22}O^{11}$$

Nous n'insisterons pas davantage. Cette façon de voir n'est pas adoptée généralement, et il en existe un grand nombre d'autres dues à Brown et Millar, à Pottevin, à Mittelmeur, etc.

Bioses. — Le melibiose s'hydrate sous l'action du suc de levure ou de l'*aspergillus niger* suivant l'équation :

$$C^{18}H^{32}O^{16} + H^{20} = \underset{\text{fructose}}{C^6H^{12}O^6} + \underset{\text{melibiose}}{C^{12}H^{22}O^{11}}$$
$$C^{12}H^{22}O^{11} + H^{20} = \underset{\text{glucose}}{C^6H^{12}O^6} + \underset{\text{galactose}}{C^6H^{12}O^6}$$

Le mélézitose donne, sous l'action de l'extrait d'*aspergillus niger :*

$$C^{18}H^{32}O^{16} + H^{20} = C^6H^{22}O^6 + \underset{\text{touranose}}{C^{12}H^{22}O^{11}}$$

Le gentianose, sous l'action de la sucrase donne :

$$C^{18}H^{32}O^{16} + H^{20} = C^6H^{12}O^6 + \underset{\text{gentiobiose}}{C^{12}H^{32}O^{11}}$$

et sous l'influence de l'extrait d'*aspergillus niger*, il donne :

$$C^{18}H^{32}O^{16} + 2H^{20} = \underset{\text{lévulose}}{C^6H^{12}O^6} + 2\underset{\text{glucose}}{C^6H^{12}O^6}$$

Avec le maltose on a la double réaction :

$$C^{12}H^{22}O^{11} + H^2O \rightleftarrows 2C^6H^{12}O^6$$

Croft Hill a, en effet, montré que cette réaction est réversible.

Les glucosides donnent toute une série de décompositions intéressantes parmi lesquelles je citerai l'action de la myrosine sur le myrionate de potasse et la sinalbine :

$$C^{10}H^{16}NKS^2O + H^2O^9 = C^6H^{12}O^6 + C^3H^5NCS + xHSO^4$$
$$C^{30}H^{44}N^2S^2O^{16} = C^6H^{12}O^6 + C_7H_7ONCS + C^{16}H^{24}NO^9SO^4H.$$

L'action de la lipase sur la stéarine ou un éther d'acide gras et dont l'action reversible a été mise en évidence :

$$C^3H^5\,(C^{16}H^{35}O^2)^3 + 3H^2O \rightleftarrows C^3H^5\,(OH)^3 + 3C_{16}H^{36}O_2.$$

Autres actions hydratantes. — L'uréase agit sur l'urée, pour donner du carbonate d'ammoniaque.

$$CON^2H^4 + 2H^2O = CO^3\,(NH^4)^2.$$

Certains bacilles hydratent le formiate de calcium, et donnent du carbonate de calcium et de l'hydrogène.

$$\left.\begin{matrix}HCOO\\HCOO\end{matrix}\right\rangle CO + H^2O = CoCO^3 + CO^2 + 2H^2.$$

Actions décomposantes et synthétiques — Nous avons vu l'action de la zymase; des recherches récentes auxquelles j'ai contribué, ont montré qu'il existe un grand nombre d'autres actions de démolition du même ordre. Fitz a trouvé un bacille qui dédouble l'acide lactique en deux molécules d'acide acétique, une molécule d'eau, et une molécule de gaz carbonique.

$$3\,C^3H^6O^3 = 2\,C^3H^6O^2 + C^2H^4O^2 + CO^2 + H^2O.$$

Le bacille amylobacter, transforme l'acide lactique en acide butyrique.

$$2\,C^3\,H^6O^3 = C^4H^8O^2 + 2\,CO^2 + H^2.$$

Nous avons vu que la zymase de la levure renferme d'autres diastases capables de donner des acides gras avec la levure. Certaines actions diastasiques aujourd'hui connues sont synthétiques; il existe des diastases d'éthérification comme nous l'avons vu, et qu'il est très vraisemblable que ces diastases sont très abondantes, et il faut leur attribuer toutes les actions de construction qui prennent naissance dans les organismes.

Matières albuminoïdes. — La pepsine, en agissant sur l'albumine d'œuf, donne les produits suivants :

Albumine + pepsine
↓
Syntonine
↓ ↓
Proto albumose hétéroalbumose ⇄ dysalbumose
↓ ↓
Deutero albumose Deutero albumose
↓ ↓
Peptone Peptone

La vitelline, dans les mêmes conditions, donne :

Vitelline + pepsine
↙ ↘
Protovitellose Heterovitellose
↙ ↓
Deuterovitellose
↓
Peptone

La trypsine, en agissant sur l'albumine donne : suivant Kühne.

Albumine + (trypsine)
↓ ↙
Antialbumose Hemialbumose
↓ ↓
Antipeptone Hemipeptone
↓
Acides aminés

Aujourd'hui cette explication a cédé devant celle proposée par Kossel :

Albumine + (trypsine)
↓
Deuteroalbumine
↓
Amphopeptone
↓ ↓
Antipeptone Hemipeptone
↓
Acides aminés

leucine, tyrosine, acide aspartique lysine, acquinine
histidine.

Actions oxydantes. — Il existe des bactéries oxydantes nombreuses ; des recherches récentes ont montré qu'elles agissent grâce à une sécrétion d'oxydase, c'est le cas du mycoderma aceti ; de la bactérie, du zorbose de Bertrand. On a découvert en outre, dans les cellules animales et végétales, des diastases particulières jouissant de propriétés oxydantes énergiques : la laccase, la tyrosinase, l'œnoxydase.

La laccase agit sur l'hydroquinone ou le pyrogallol, et l'oxyde en quinone et purpurogallol.

$$C^6H^4(OH)^2 + O = C^6H^4O^2 + H^2O$$

La tyrosinase oxyde la tyrosine, en donnant une matière colorante brun rouge; la boletase oxyde le bolétol, et l'œnoxydase oxyde les acides œnoliques du vin qui en sont les matières collorantes.

Actions réductrices. — Les diastases réductrices sont encore peu connues. Elles agissent surtout par hydrogénation, De Rey-Pailhade a montré qu'il en existe une dans la cellule de levure, et qu'elle est capable d'hydrogèner le soufre libre, en donnant de l'acide sulfhydrique ; Pozzi-Escot a montré que ces diastases sont abondamment répandues dans la nature qu'elles hydrogènent le sélénium, réduisent les nitrates, et qu'elles manifestent des propriétés catalytiques énergiques vis-à-vis de l'eau oxygènée ; les travaux de cet auteur ont été confirmés en Amérique par Kastle et Lœwenhardt, et au Japon, par O. Lœw. Mais, les réactions diastasiques ne sont pas aussi simples que tendraient à le faire croire les équations qui précédent ; bien des raisons nous conduisent, en effet, à admettre que tout ne se passe pas dans une *phase* unique, et qu'il y a toujours une série de réactions superposées, dont la somme finit par conduire, souvent, peut-être, par plusieurs voies différentes; à la réaction finale.

Il y a quelque chose d'analogue à ce que nous venons de voir pour les polyoses, et les substances albuminoïdes, même dans les cas en apparence les plus simples.

O. Sullivan et Thompson, en étudiant l'effet de la chaleur sur la sucrase, ont montré que cette diastase se comporte bien différemment suivant les conditions envisagées. Quand on chauffe la sucrase en l'absence complète du sucre de canne, elle est presque totalement détruite vers 50°; au contraire, en présence du sucre de canne, il faut une température de 75° au moins, pour réaliser cette même destruction.

Ces savants ont admis que cela tient à ce que la diastase se combine au sucre, dans une phase de l'hydrolise, et que le composé qui résulte de cette addition supporte plus facilement l'influence destructive de la chaleur. Ils admettent encore que ce complexe est un corps instable, qui se décompose spontanément au contact du sucre de canne.

Que l'on admette ou non leur explication, il faut convenir néanmoins que l'observation qui lui a donné naissance est de nature à nous faire envisager la réaction de la sucrase sur le sucre, comme relativement complexe ; et nous conduit à admettre que la sucrase y joue, très vraisemblablement, un rôle plus complexe que celui de simple agent hydratant.

Cette remarque n'est pas la seule qui ait été faite. Green, a fait une

observation identique dans le cas de la présure, quoique de sens inverse.

Cette diastase voit son activité diminuée et détruite à une température inférieure, quand on la chauffe en présence de caséine, que quand on la traite en l'absence de cette substance protéique.

La zymase de Buchner est également plus stable en présence du sucre, et, beaucoup plus stable encore, comme nous l'avons vu plus haut, en solution albumineuse à 10 o/o.

Les remarques de cet ordre ont été multipliées du reste, dans ces dernières années, et ne font que confirmer cette conception encore théorique.

On peut en rapprocher également l'action de faibles traces de quelques substances qui agissent comme retardatrices ou activantes. Il parait vraisemblable que dans le cas d'un retardateur, l'action retardatrice provient d'une combinaison de la substance retardatrice et de la diastase. On peut admettre que le corps qui résulte de cette combinaison n'est plus capable de se combiner avec la substance sur laquelle agit ordinairement la diastase.

On peut affirmer, du reste, que les acides se combinent avec certaines diastases d'une façon effective. C'est, notamment, le cas de l'acide chlorhydrique et de la pepsine. Cette diastase est complètement inactive en l'absence de cet acide, et Burnacki a montré que le pepsine, en l'absence d'un acide, est détruite à une température de 5° C. au-dessous de celle nécessaire en sa présence.

On a déjà fait de nombreuses tentatives en vue d'établir une théorie capable de relier entre elles les manifestations si variées de l'activité diastasique. Mais, après tant de tentatives diverses, il semble nettement démontré, que seule sera satisfaisante, une hypothèse basée sur des lois physico-chimiques. La biologie, aujourd'hui, ne saurait plus faire appel, avec chance de succès, aux idées vitalistes d'antan ; et nous avons déjà vu que la fermentation ne doit plus être considérée comme un acte vital. Ce n'est plus la vie elle même de la levure qui nous intéresse, mais bien, de savoir le pourquoi de cette vie, et comment y sont rattachés les phénomènes physico-chimiques qui en sont la cause, et qui l'entretiennent.

Avant d'entrer dans la discussion du sujet, il est de toute nécessité d'exposer quelques travaux récents qui ont été faits, sur l'influence de la structure des corps vis-à-vis de l'action des diastases. Les travaux d'Emile Fischer sont ici parmi les plus intéressants ; ils ont, comme base, les théories stéréochimiques modernes qui ont été étudiées

ailleurs, et s'appuient sur cette idée que la configuration stéréochimique des différentes espèces chimiques réagissantes, doit jouer un certain rôle dans les réactions diastasiques. Cette hypothèse paraît avoir été suggérée par le mode d'action différent qui se manifeste, quand on fait fermenter les sucres à l'aide de levures variées.

Les recherches de différents savants, sur les levures, et, en particulier celles de HANSEN, ont permis d'en différencier nettement au moins 10 espèces ; dont on a étudié, avec grand soin, le mode de vie et les propriétés Parmi ces dix espèces, six hydrolisent avec facilité le saccharose et le maltose en donnant des hexoses, lesquels fournissent ultérieurement de l'alcool. Le *saccharomycès marxianus* hydrolise le saccharose, mais est sans action sur les maltose ; le *saccharomycès membranæ facciens,* n'invertitpas le sucre de canne et est incapable de donner de l'alcool. Les différences se poursuivent avec beaucoup d'autres levures.

BOURQUELOT a trouvé le moyen de faire fermenter la galactose, et DEVERT a pu acclimater une levure à ce sucre. DUCLAUX et KAYSER ont découvert trois sortes de levures capables de faire fermenter le lactose.

D'autre part, on constate dans de nombreux cas, que quand une même diastase s'attaque à des corps différents, elle n'a d'action que sur les parties communes à ses différentes molécules, ce qui semble bien confirmer l'idée primitive, que l'affinité diastasique se trouve liée à la structure géométrique de la molécule ; les diastases tiennent compte de l'arrangement de la molécule.

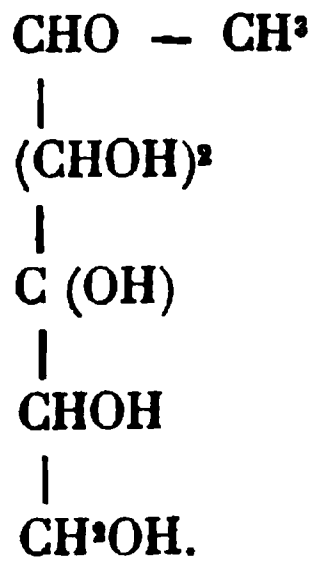
FISCHER a été conduit, en considérant ces faits, à admettre que les diastases n'attaquent que les sucres dont la configuration stéréochimique se rapproche de la leur.

Les recherches qu'il a effectuées avec différentes sortes de diastases lui ont permis d'étendre son hypothèse à tous les cas de fermentation.

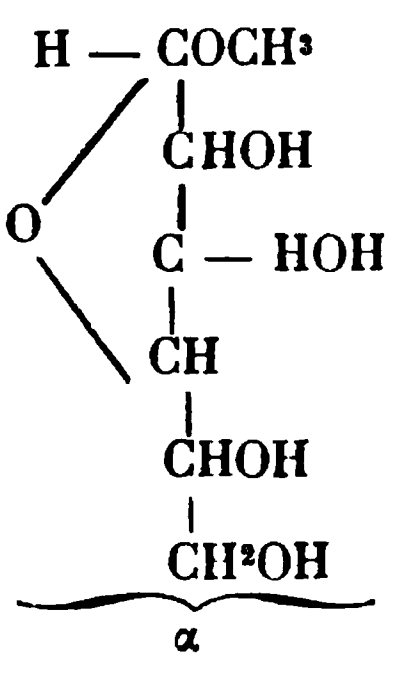
Ses premières recherches ont porté sur le mode de conduite de la maltase, vis-à-vis des différents sucres et glucosides.

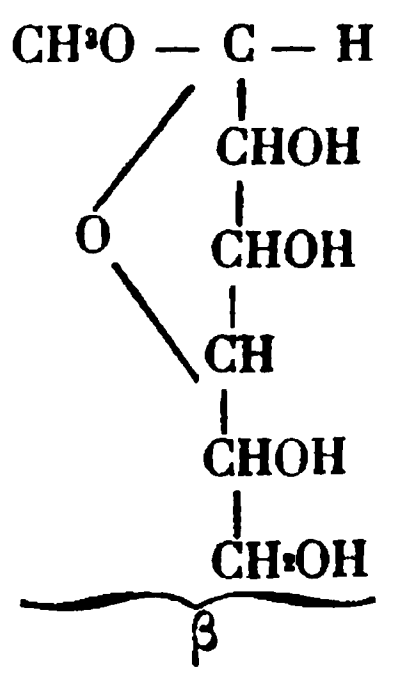
En traitant à froid le glucose, ou un autre sucre réducteur quelconque, par l'alcool, ou un alcool primaire méthanol ou éthanol, en présence d'acide chlorhydrique, on obtient un éther méthylglucoside avec le méthanol ; éthylglucoside avec l'éthanol, etc.

La formule stéréochimique de ce méthyl-glucoside est la suivante :



Elle comporte un carbone dissymétrique ; et d'après ce que nous savons, il existera deux isomères de ce corps qui seront, dans le cas du glucose, deux méthylglusides stéréoisomères qu'on représente par les lettres α et β.





Fisher a montré, que si l'on fait réagir sur ces deux glucosides stéréoisomères, certaines diastases, elles se comportent différemment ; c'est ainsi que le maltose hydrolise facilement la combinaison α et ne touche pas à la combinaison β. L'émulsine fait l'inverse, et il en est de même de la myrosine. Les expériences de cet ordre ont été multipliées, et ont conduit à admettre que l'action diastasique ne peut prendre suite, s'il n'y a pas une relation stéréochimique entre la substance agissante et le corps sur lequel elle agit ; sans cela, elle ne tiendrait pas compte de la relation stéréochimique du corps auquel elle s'adresse, aussi bien qu'une clef ne peut ouvrir une serrure, que si sa forme est en rapport avec la forme intérieure du mécanisme qu'elle met en mouvement.

Cette hypothèse trouve encore un point d'appui dans ce fait, que les diastases de nature protéique, sont très vraisemblablement, comme les

matières protéiques vraies ; pourvues de l'activité optique par suite d'une structure asymétrique.

On trouve des faits de même ordre, dans l'action des diastases oxydantes. Les corps sur lesquels agit la laccase, en particulier, sont tous des composés phénoliques appartenant à la grande série aromatique. Le laccol est un phénol complexe ; l'hydroquinone, que le laccol oxyde avec facilité, est un *p.* diphénol.

M. Gabriel Bertrand a montré, que les seuls corps oxydables par la laccase, sont ceux qui appartennant à la série benzénique, possèdent au moins deux groupements OH ou NH^2 dans le noyau, et dans lesquels ces groupements sont situés les uns par rapport aux autres, soit en position *ortho*, soit surtout, en position *para*. C'est là une règle absolument comparable — et cette remarque a son intérêt — à celle qu'on rencontre dans l'étude des révélateurs de l'image latente en photographie. Il convient encore de rapprocher cette règle de celle de Kostanicki qu'on rencontre en teinture, et d'après laquelle, un phénol ne prend sur mordant gras, que s'il renferme un groupe tinctogène en ortho, par rapport à son oxhydril. Or, la laque ainsi obtenue est une combinaison, et on en peut induire qu'il doit y avoir combinaison chez les diastases et les corps sur lesquels elles agissent. C'est une confirmation indirecte de la loi de Fischer.

Nous pouvons nous demander maintenant, quelle est la théorie physique ou chimique, qui est le mieux apte à donner une explication rationnelle des processus de fermentation

Nous avons déjà vu que, dans l'hypothèse primitive de Liebig, le corps provoquant la fermentation portait en lui même un mouvement vibratoire, qu'il pouvait communiquer aux substances azotées en solution. Cette hypothèse primitive a été modifiée par Liebig lui-même, puis ensuite, par les partisans de son école et l'on admit que les vibrations étaient provoquées par les cellules vivantes, ou par quelque chose secrété par ces cellules.

Une telle hypothèse cadre, aujourd'hui, bien mal avec nos connaissances sur les substances diastasiques, quelque incomplètes qu'elles soient.

En effet, ces diastases ne sont qu'un état continuel d'action et, comme nous venons de le voir, il y a tout lieu de croire qu'elles entrent en une sorte de combinaison chimique avec les corps qui supportent leur action.

On connaît aujourd'hui un grand nombre de corps qui jouissent de cette propriété ; et récemment Oscar Lœw a découvert une diastase

jouissant à un très haut degré de cette propriété et Pozzi-Escot a montré qu'elle était spécifique d'un groupe nouveau de substances diastasiques qu'il a étudiées et qu'il a appelées des *réductases*. L'influence des actions catalytiques sur les réactions chimiques est connue aujourd'hui et leur mécanisme également connu dans quelques-uns de ses détails.

Armstrong a cru pouvoir rapprocher les phénomènes de fermentation des phénomènes électriques ; d'après lui, sous des influences électriques, il y aurait soudure et détachements successifs de molécules d'eau.

Armstrong a montré qu'il n'est pas nécessaire qu'il y ait réellement séparation des éléments de l'eau de la molécule considérée et soudure ultérieure d'une nouvelle molécule ; mais il entend, par son hypothèse, que la modification totale provient de modifications partielles d'état électrique, et le rôle joué par la diastase ou l'organisme considéré, serait ainsi de compléter le circuit galvanique, et de permettre le passage du courant.

Jœger a proposé de considérer les phénomènes de fermentation comme dus à l'intervention d'une force physique, analogue aux autres forces physiques, telle le magnétisme, et qui serait concentrée dans les diastases. Nous verrons tout à l'heure que cette idée a été reprise par M. Maurice Arthus pour expliquer la nature des diastases. Mais il semble bien que cet auteur n'ait vu là qu'une proposition susceptible de mettre en vedette une thèse de médecine, sujet d'ordinaire assez terne.

On en est revenu à admettre, aujourd'hui, la nature chimique des diastases. Nous montrerons tout à l'heure que c'est là la seule solution raisonnable. Elle n'est encore, qu'une hypothèse, mais elle s'appuie sur un nombre considérable de faits.

Il suffit de rappeler avec quelle facilité les acides ou les alcalis sont capables d'effectuer des hydratations analogues à celles dues aux actions diastasiques ; de même, les phénomènes d'oxydation ou de réduction et de deshydratation peuvent être repris au laboratoire. Les phénomènes de coagulation et de décoagulation peuvent également être imités dans de certaines limites ; seule, jusqu'ici, l'action des zymases est sans analogues, à moins qu'on en rapproche certaines démolitions moléculaires.

Si on considère la faible masse des diastases mise en jeu, on peut comparer leur action à celle que jouent les oxydes supérieurs de l'azote dans la fabrication de l'acide sulfurique, ou à la trace de sel de

cobalt suffisante pour décomposer une grande masse de chlorure de chaux. L'acide sulfurique, dans la formation de l'éther sulfurique, peut encore être cité comme exemple d'action du même ordre.

Tout cela tend à nous convaincre que le mode d'action des diastases est un mode purement chimique. Il en existe des preuves plus manifestes encore, et elles découlent des *Lois des actions diastasiques*.

Nous savons par ce qui précède qu'une réaction chimique n'est jamais complète, sauf le cas où les produits de la réaction parviennent à s'éliminer à mesure qu'ils sont formés. Ceci revient à dire, qu'à partir d'un certain moment, les produits de la réaction tendent, en s'accumulant, à changer le sens de la réaction. Nous en avons vu de nombreux exemples, et notamment dans le cas des phénomènes d'éthérification.

Cet état d'équilibre caractéristique se retrouve effectivement dans le cas des diastases. C'est ainsi que Tammann a montré que l'action de l'émulsine sur l'amygdaline diminue sans cesse et progressivement, que cela ne tient pas à une perte d'activité de la diastase, mais bien à l'accumulation des produits de la décomposition.

Brown et Morris ont montré, que dans l'action de l'amylase sur l'amidon, il reste toujours environ 20 o/o de dextrine non transformée en sucre et Morris a montré que l'hydrolise devient totale si on élimine le sucre qui s'est formé par fermentation.

Les vérifications ne se bornent pas à ces réactions limites dont on pourrait multiplier les exemples tant qu'on le voudrait ; cette limite est un état d'équilibre, jouissant, par suite, comme tout état d'équilibre chimique, de la reversibilité.

Crof Hill, en 1897 et en 1898; a montré que la maltase, en agissant sur le glucose, peut donner du maltose. Il a étudié les conditions de cette reversibilité ; la diastase était préparée avec de la levure desséchée dans des conditions aseptiques convenables et introduite, à 30°, dans une solution de glucose à 40 o/o ; la conversion du glucose en maltose était suivie polarimétriquement et par des dosages de glucose à l'aide de la liqueur de Fehling. Hill a trouvé qu'on obtient 10 o/o de maltose en 28 jours, dans ces conditions ; et 14 o/o en 70 jours, les conditions étant les mêmes. Avec une solution à 20 o/o de concentration, Hill est parvenu à obtenir un état d'équilibre stationnaire correspondant à 9,5 de maltose et 90,5 de glucose.

Des faits analogues ont été constatés pour un grand nombre d'autres diastases. Hanriot a montré que les actions lipolitiques sont réversibles. Ces expériences ont été confirmées par de récentes

recherches de KASTLE et LŒWENHARDT, et des expériences récentes de COSTENHEIM viennent encore à l'appui de ceci.

L'action des autres diastases n'a pas encore été bien étudiée à ce point de vue, mais il n'est pas douteux qu'elles ne conduisent aux mêmes résultats. Nous savons que l'action hydratante des diastases est progressive et jamais complète. Il se forme toute une série de dextrines diverses qui témoignent bien en faveur de cette reversibilité.

Du reste, récemment encore, on a montré que l'action de la trypsine peut être reversible, et il y a longtemps que PRIMENS GERLICGS prétend avoir obtenu à Java, la synthèse du saccharose. Ce savant n'a pas voulu me communiquer ses résultats, mais on ne peut mettre en doute leur possibilité.

Des recherches toutes récentes de MM. WOLF et FERNBACH ont montré que s'il existe une diastase décoagulante de l'amidon, il en existe aussi une coagulante, qu'ils ont trouvée dans les graines, et que BODIN a mise en évidence dans un haricot.

Si l'on poursuit l'application des lois de la chimie aux actions diastasiques, on s'aperçoit qu'elles s'appliquent intégralement. Il n'y a pas longtemps que cette constatation a été faite, et cela tient à ce que, comme nous le montrerons plus loin, les actions diastasiques sont des actions catalytiques, et que la vitesse des réactions peut être complètement modifiée par la présence d'un catalysateur.

Nous avons vu qu'au point de vue de leurs vitesses, les réactions de la chimie se groupent en séries suivant qu'elles sont de premier, de second ou de troisième ordre; et ceci conformément à la loi de l'action des masses, qui dit, que la vitesse d'une réaction est proportionnelle au produit des masses actives des corps qui interviennent dans la réaction.

Les réactions du premier ordre, ou *unimoléculaires*, obéissent à la loi vue ailleurs :

$$\frac{dx}{d\theta} = K\,(a - x)$$

d'où l'on tire :

$$K = \frac{1}{\theta} \log.\ N \frac{a}{a - x}$$

Les réactions du second ordre ou bimoléculaires conduisent à l'expression :

$$\frac{dx}{d\theta} = K\,(a - x)\,(b - x)$$

d'où :

$$K = \frac{1}{\theta\,(b-a)} \log N \frac{a\,(b-x)}{b\,(o-x)}$$

Les réactions trimoléculaires donnent :

$$\frac{dx}{d\theta} = K\,(a-x)\,(b-x)\,(c-x)$$

dont nous avons vu que la discussion est assez complexe.

M. Victor Henry, dans une étude récente sur les lois des actions diastasiques, a montré qu'elles obéissent à une loi théorique obtenue en écrivant les équations caractéristiques des états d'équilibre entre la diastase et les corps qui interviennent dans la réaction, et qui est la suivante :

$$\frac{dx}{d\theta} = \frac{K3\,(a-x)}{1 + m\,(a-x) + nx}$$

De nombreuses expériences lui ont montré qu'il est possible de trouver pour m et n des valeurs vérifiant la loi de façon très satisfaisante.

La loi générale de l'action des diastases contient donc deux constantes m et n, qui sont caractéristiques de la diastase, et qui, pour une diastase donnée, peuvent varier avec la nature du milieu et surtout avec la température.

Les variations de m et de n présentent un grand intérêt. Nous savons, en effet, que les recherches de Van t'Hoff ont établi la loi vue ailleurs :

$$C_1C_2 = KC_3C_4$$

et que la constante K est liée à la chaleur de la réaction chimique d'équilibre de la façon suivante :

$$\frac{d.\ \log.\ K}{dT} = \frac{q}{2T^2}$$

q peut donc se déduire de la connaissance de K, ce qui permet d'espérer arriver à étudier de plus près les combinaisons possibles entre la diastase et le corps à transformer, et les produits de la réaction.

La constitution des diastases. — D'après tout ce qui précède, la connaissance de la constitution des diastases offrirait un grand intérêt ; malheureusement, nous ne savons que bien peu de chose à cet égard. Ceci tient surtout à ce qu'elles sont des substances relativement très instables et qu'elles se décomposent avec une grande facilité.

Les méthodes qu'on a proposées pour leur préparation semblent présenter une grande variété de détails, mais, en fait, elles offrent toutes un caractère commun qui est de fournir des produits peu actifs et d'autant moins actifs qu'on cherche à les épurer davantage.

D'autre part, n'ayant aucun critérium pour établir le degré possible de pureté, on ne sait jamais si on a affaire à des diastases pures. Si l'on rapproche leur mode d'action de celui du protoplasma cellulaire, on est tout de suite conduit à admettre qu'elles sont de nature protéïque ou très voisines des matières protéïques. Leur instabilité, les modifications qu'elles subissent sous l'influence de la chaleur, leur conduite vis-à-vis des acides et des bases, viennent donner un corps à cette hypothèse.

Chaque fois qu'on est arrivé à les préparer dans un état de pureté assez grand ; tout au moins, à les isoler de matériaux nettement définis, on leur a reconnu les réactions générales des matières protéïques, leur solution donne la réaction des matières xanthoprotéïques avec l'acide nitrique et l'ammoniaque.

Quant à leur caractère de substances chimiques définies, il ressort nettement des lois qui régissent leurs actions, et qui ont été vues au paragraphe précédent.

Energie diastasique. — Ces merveilleuses substances que sont les diastases jouissent d'une énergie manifeste ; c'est à cette énergie, qui fait partie intégrante d'elles-mêmes, qu'elles doivent de pouvoir provoquer des réactions qui seraient très difficiles à réaliser par nos moyens chimiques ordinaires ou qui, tout au moins, demanderaient la mise en jeu d'une somme d'énergie considérable. C'est là un problème qui a préoccupé l'esprit des chercheurs depuis longtemps, car il est intimement lié aussi à la *nature des diastases*. J'ai essayé d'en donner une explication critique dans deux ouvrages récents, et dans une série de mémoires auxquels je renvoie le lecteur pour tous détails complémentaires à ceux qui vont figurer ci-dessous. Après tout ce qui précède, il s'agit de se demander ce que sont les diastases ; en un mot, qu'elle est leur *nature ?* Les avis sont, à ce sujet, très partagés. Pour les uns, ce sont des substances chimiquement définies ; pour les autres, ce ne sont que des propriétés de substances. Nous allons voir réapparaître ici l'ancienne force vitale de Liebig comme base d'une théorie sur l'énergie diastasique, et soutenue (l'ironie fait parfois bien les choses) par un pasteurien : M. Maurice Arthus, de l'Institut Pasteur, a été en effet un des propagandistes les plus influents de la théorie des *diastases-forces* et de la « force enzyme ».

Duclaux a dit de cette théorie qu'elle est « du pur mysticisme que la science repousse légitimement de son domaine ». Et c'est aussi notre avis. Il suffit de rappeler ce que l'on a trop souvent oublié, qu'une force a une cause et que si on explique un phénomène par l'intervention d'une force sans indiquer la cause de cette force, on risque de n'expliquer rien du tout.

Rappelons aussi ici, par analogie avec ce que nous avons vu dans le corps de ce volume, que l'énergie associée à la matière radio-active elle aussi est une force, mais à laquelle il est nécessaire de donner un corps, et qu'elle est une force engendrée par un état moléculaire ou atomique, et qu'elle ne saurait être indépendante de cet état atomique qui lui sert de support et aussi de générateur. Ce qui nous intéresse le plus particulièrement, ce n'est pas la force elle-même, la propriété, mais c'est le corps radio-actif lui-même, celui qui engendre la propriété et qui en est l'agent et le distributeur.

Nous avons vu, en étudiant le mode d'action des diastases, que deux formules générales d'explications ont été proposées. Résumons d'abord les hypothèses faites sur la cause de l'action des diastases, et que nous avons déjà vues plus haut. On a dit qu'elles ne devaient leur puissance qu'à des matières de nature inconnue, douées d'une énergie extrême, qui n'existeraient dans ces substances qu'à l'état de traces ; ces prétendues matières diastasiques que nous connaissons ne seraient en réalité que la gangue, que le véhicule d'une quantité minime de la vraie substance active. En se précipitant sous l'action des sels neutres, de l'alcool, etc., les albuminoïdes extraites des substances diastasiques entraîneraient avec elles la vraie diastase, qu'aucune méthode ne serait encore parvenue à dégager.

Ce n'est là qu'une hypothèse que rien jusqu'ici n'est venue justifier. Elle revient au fond, comme le fait remarquer M Armand Gautier, à l'explication des faits par ce que l'on a longtemps appelé les actions de présence. Car si une matière très active, telle que la zymase, ou la présure, agit déjà à l'état de très faible masse, et si cette matière n'est elle-même qu'un support inerte qui ne contiendrait que des traces du principe réellement actif, ces traces de la vraie matière active qui existent dans les quantités déjà très minimes de matière brute qui suffisent à produire des actions considérables, ne représenteraient plus que des masses à peine pondérables, et devraient être douées d'une puissance incommensurable.

Berzélius avait été le premier à supposer que les diastases agissent à la façon des substances catalytiques, dont nous avons vu précédem-

ment le mode de fonctionnement ; et l'on a pensé pendant longtemps que ces ferments agissaient en vertu d'une force particulière que l'on nommait force catalytique, ainsi que nous l'avons vu.

On avait remarqué en effet, et c'est SCHŒNBEIN qui a, le premier, fait cette constatation ; que les solutions diastasiques à l'exemple du noir de platine qui est un catalyseur, jouissent de la propriété de décomposer l'eau oxygénée. SCHŒNBEIN admettait que la propriété de décomposer l'eau oxygénée était intimement liée à la propriété diastasique, et l'on croyait que toute action capable de faire perdre à la substance diastasique cette propriété, détruisait, du même coup, fatalement, toutes les autres propriétés diastasiques.

JACOBSON, le premier, a montré que cette interprétation n'était pas exacte et qu'il était possible, par un traitement approprié, de faire perdre à la diastase l'une ou l'autre de ses propriétés.

OSCAR LŒW et POZZI-ESCOT sont allés plus loin dans le mécanisme de cette action ; ils ont montré que la propriété de décomposer l'eau oxygénée est le fait d'un groupe spécial de diastases, qu'en raison de cette propriété OSCAR LŒW a appelées *catalases* ; mais POZZI-ESCOT a démontré que tous les individus de ce groupe jouissent en outre de propriétés réductrices énergiques, et il en a fait des *réductases*.

Un grand nombre d'autres hypothèses ont été faites quand au mode d'action des diastases ; par LIEBIG qui considérait les diastases comme des substances capables de fixer l'eau sur certains corps après l'avoir absorbée comme le ferait une éponge, et par PEKELHARING qui admet l'existence d'une combinaison calcique chez le fibrine ferment.

BUNZEN et HUFNER admettent que la molécule de diastase entre en combinaison avec les substances à transformer, absolument comme le fait l'acide sulfurique dans la préparation de l'oxyde d'éthyle à partir de l'éthanol ; de même qu'il se fait un éther sulfoéthylique comme terme intermédiaire entre l'alcool et l'éther, de même il se ferait une invertine saccharose ou combinaison passagère de l'invertine et du saccharose, avant d'arriver au sucre inverti.

C'est la base de la théorie des diastases-substances. NAEGELI a été plus loin ; il déclare que les phénomènes de fermentation appartiennent partiellement à la physique et il admet que les diastases sont dans un état vibratoire susceptible de communiquer aux substances réagissantes, un état d'ébranlement apte à favoriser la combinaison. C'est la théorie des *diastases-propriétés*.

On peut donc dire que jusqu'ici deux théories principales se partagent l'explication du mode d'action des diastases ; d'une part, on

admet que ce sont des substances chimiques : c'est la théorie des *enzymes-substances* ; la presque totalité des biologistes l'ont admise, jusqu'à présent ; elle veut que l'on considère les diastases comme des substances chimiques agissant sur la matière organique par leurs *propriétés chimiques* ; ici, par *hydratation*, là par *coagulation* ou par *déshydratation* ; ailleurs par *oxydation* ou par *réduction*. D'autre part, on a envisagé la propriété diastasique comme une propriété physique. Les diastases ne seraient, dans cette idée, que des matières dans un état de vibration moléculaire, capable de produire des décompositions chimiques, quelque chose comme l'aimantation du fer doux, par exemple. Cette dernière théorie est celle de MM Arthus, de Jager, Calmette et Débarde. Remarquons tout de suite *que les propriétés chimiques sont subordonnées aux propriétés physiques des molécules et évidemment engendrées par elles*.

Théorie physique ou des diastases-propriétés. — Elle est une pure conception de l'esprit, un de ces enfants de l'imagination vagabonde et que nulle raison ne retient ; elle repose sur une fiction ; et si l'on devait admirer tout ce qui est rêve, la *théorie physique* ou des *diastases-propriétés* s'imposerait ; mais elle tend à nous entraîner dans le domaine de ce qu'on appelle la force vitale, et celle-ci nous a conduits trop longtemps, car elle ne nous a conduits qu'à des résultats stériles. C'est dans la nature elle-même, et non dans une force nouvelle, qu'il faut chercher la cause des phénomènes diastasiques. Comme le disait avec raison Schleiden : « le sauvage qui prend une locomotive pour un animal est moins ignorant que le philosophe qui parle de force vitale dans l'organisme ». De Jager, qui est le principal auteur de cette théorie, a utilisé les idées de Naegeli qu'il a modifiées. Il dit que la nature des diastases n'a pu être établie et il rappelle que les forces physiques actuellement connues ont été autrefois considérées comme substances, et que ce n'est que plus tard qu'on en a fait des propriétés de substances, et cela lui sert de base pour conclure que les actions diastasiques doivent être considérées comme des transformations chimiques, produites par des agents physiques ou mécaniques, et ne résultant nullement de quelque combinaison chimique, à laquelle participerait une molécule chimiquement définie d'une substance enzyme.

De Jager a publié un certain nombre d'expériences à l'appui de sa façon de voir ; j'ai fait ailleurs, une critique de ces expériences, ainsi que de celles de Von Wittich et de M. M. Arthus, venant à leur appui.

M. Arthus s'est fait récemment le champion de cette théorie, qu'il a défendue avec énergie, et grâce à un grand renfort d' « analogies » ; son point de départ est celui-ci : L'analyse chimique centésimale ou la simple analyse qualitative, sont insuffisantes pour caractériser les diastases, et cela tient à ce que, pour lui, ces substances n'en sont pas ; la diastase serait une force qui, au gré de circonstances inconnues, se fixerait, indifféremment sur toutes sortes de substances.

Nous n'entrerons pas ici dans la discussion de cette théorie ; mais il est nécessaire de remarquer, qu'au fond, la nature chimique et la nature physique des propriétés moléculaires se confondent ; mais il semble que, si on considère la diversité d'actions qu'engendrent les diastases, leur nature de substances chimiques s'impose. En admettant la théorie physique, en effet, il faudrait supposer que la force enzyme n'est pas une ; or ceci paraît contraire à toute logique, et ce serait un fait physique entièrement nouveau ; mais si elle est une, et si elle ne fait que se plier aux divers milieux, combien d'invraisemblances n'apparaissent pas ! Comment expliquer que dans un mélange de diastases il soit possible de séparer ces diverses diastases ? Que peuvent répondre les partisans de la théorie physique à ceci ? Comment concilier la théorie physique avec les travaux de Fischer, et les remarques de Gabriel Bertrand ?

Le grand argument de la théorie physique est la faible masse des diastases, masse qu'on peut à peine évaluer à quelques milligrammes, et la grandeur de l'action qu'elles commandent. Mais cette disproportion n'est pas unique dans l'histoire de la chimie : l'intervention des substances catalytiques n'est faite que de cela, et les toxines-substances, nettement connues dans leur composition centésimale et parfois dans leur structure, et qui sont des *diastases*, jouissent des mêmes propriétés. La théorie physique de la vie, la théorie des diastases-propriétés, a vécu !

Nature chimique des diastases. — Nous avons vu ailleurs que les résultats donnés jusqu'à présent par l'analyse chimique sont peu satisfaisants ; ils ont conduit, cependant, à cette certitude que les diastases sont des substances catalytiques, labiles, et de nature albuminoïde.

Nous allons voir successivement les raisons qui militent en faveur de cette double constatation de substances catalytiques, d'abord, puis de substances labiles.

Les diastases sont des substances catalytiques. — Le propre des substances catalytiques est d'agir, en faible masse, pour produire de

grands effets. A titre d'exemple de l'énorme activité diastasique, il suffit de rappeler que PAYEN et PERSOZ ont montré, qu'une partie en poids d'amylase, peut transformer 200.000 parties d'amidon en sucre ; mais, cette disproportion colossale ne dépasse nullement celle de substances chimiques bien connues, telles les alcaloïdes ; on sait que de très faibles traces de ceux-ci suffisent à provoquer des modifications considérables, et se retrouvent souvent inaltérées après avoir agi, tel est le cas de la névrine $C^5H^{13}NO$, dont cinq milligrammes tuent un lapin de 1.500 grammes, et transforment de la sorte 300.000 fois leur poids de chair de lapin vivante, en chair de lapin morte !

BERZÉLIUS définissait autrefois une action catalytique, en disant : qu'un corps qui a provoqué une réaction et qui, en plus, se retrouve en entier, à la fin, exerce une action catalytique. A mesure que nos connaissances chimiques se sont approfondies, on a reconnu qu'il devenait nécessaire d'étendre cette définition.

Dans quelques cas, en effet, le corps fonctionnant catalytiquement ne demeure pas sous sa forme primitive ou disparaît en partie, ce que l'on a exprimé en disant qu'il y a *autocatalyse* positive ou négative.

Dans d'autres cas, et l'on peut citer comme exemple le rôle joué par l'oxyde de cobalt dans la formation de l'oxygène à partir de l'acide hypochloreux et de la chaux ; le corps catalytique se retrouve bien en entier à la fin de la réaction ; mais, si l'on analyse le mélange, vers le milieu de la réaction, on le trouve combiné à d'autres corps.

Dans certains cas, le catalysateur se modifie en agissant. C'est le cas d'une lame de platine active. Il semble que les diastases rentrent dans ce groupe ; elles perdent un peu de leur activité en agissant, mais, cette perte d'activité n'est pas fonction de la durée de leur action, mais bien de la quantité des produits de la réaction, qui se sont accumulés.

Quel peut-être le mécanisme de l'influence retardatrice ? Il se peut que le catalysateur contracte une combinaison stable dont l'activité soit nulle ; il se peut qu'un des produits formés par le catalysateur primitif, soit à son tour, un agent catalytique, et qu'il exerce son influence soit en activant, soit en retardant la réaction, donnant ainsi ce qu'OSTWALD a appelé une *autocatalyse*. C'est ainsi que la vitesse de décomposition de l'acide bromique par l'acide iodhydrique, va constamment en diminuant par suite de la présence d'iode, qui joue le rôle de catalysateur négatif ;

$$HBrO^3 + 6HI = 3H^2O + HBr + 3I^2,$$

Ceci revient à dire que les produits de la réaction influencent la vitesse de celle-ci, et l'on peut dire que, dans ce cas, l'action catalysatrice n'est pas illimitée. Dans le cas des actions diastasiques, on constate, en effet, que l'action diminue de vitesse, à mesure que la réaction se poursuit.

On constate, dans l'étude des diastases, que l'action est toujours incomplète et parfois reversible, et le devient sous l'influence de l'accumulation des produits de la réaction elle-même. C'est le cas de la réversibilité de l'action de la maltase, étudiée par HILL et de la lipase, étudiée par HANRIOT, KASTLE et LŒWENHARDT. Il semble que, dans ces réactions, la diastase n'ait joué d'autre rôle que celui d'amorce ou d'accélérateur, agissant de la même manière sur deux vitesses contraires.

Pour la compréhension de ceci, il suffit de nous reporter aux lois générales de la mécanique chimique vues ailleurs (chap. XV), nous y avons vu, que si deux corps A et B se combinent en donnant les corps C et B, et que la réaction soit limitée, on a :

$$A + B \rightleftarrows C + D$$

et l'on sait, d'après ce que nous avons vu de la loi de GULDBERG et WAAGE, qu'au moment de l'équilibre, la vitesse de combinaison des corps A et B, et la vitesse de combinaison inverse sont égales, et si un agent catalytique intervient pour augmenter la vitesse de A et B, il augmentera identiquement la vitesse de C + D. Ceci revient à dire que lorsque la réaction qui se produit aboutit à un équilibre, la présence du catalysateur ne change pas la position de cet équilibre. On constate de la sorte, que si on ajoute dès le début, une certaine quantité de l'un des produits de la réaction, la limite est changée d'une quantité que les lois vues ailleurs, nous permettent d'évaluer approximativement.

On retrouve des faits identiques dans l'étude des actions diastasiques ; d'abord comme nous venons de le voir, elles donnent lieu à des réactions incomplètes ; la réaction s'arrête à un certain stade qui peut être un équilibre, et les considérations tirées de la mécanique chimique exigent, que si on augmente la quantité des produits de la réaction, en présence de la diastase, on verra la réaction changer de signe. D'où cette règle très importante qui découle théoriquement de la mécanique chimique et qui a été vérifiée dans certains cas : ***si une réaction diastasique est incomplète et aboutit à un état d'équilibre, cette même réaction s'effectuera en sens contraire, enprésence de la même diastase ; lorsqu'on augmentera la somme des produits de la réaction.***

Il suffit de se reporter à ce qui précède, dans le chapitre de la mécanique chimique, pour y trouver une expression mathématique de cette loi.

Cette loi régit le mode d'action synthétique des diastases.

Ces remarques montrent bien que les réactions diastasiques peuvent être exothermiques et endothermiques à la fois, fait très important, quoique nié par de nombreux auteurs.

Au point de vue de la cinétique de la réaction, l'influence du catalyseur peut être variable.

A. — Le catalysateur peut agir par sa seule présence ; c'est le cas, déjà vu, de l'action de l'inversion du sucre de canne par un acide. On a, dans ce cas :

$$\frac{dx}{dt} = K\,(A - x)$$

$$K = \frac{1}{\theta}\ \mathrm{Log} : N\ \frac{a}{a - x}\ .$$

Les catalyses étudiées par Bredig rentrent dans ce cas : c'est un cas de catalyse pure.

B. — Les produits de la réaction fonctionnent comme catalysateurs : il y a autocatalyse, et les produits de la réaction agissent, ou bien sur la réaction elle-même, ou bien sur le catalysateur primitif. On a, généralement, dans ce cas :

$$\frac{dx}{d\theta} = K\,(a - x) + K_1\,x\,(a - x).$$

On en déduit pour K la valeur :

$$K + aK_1 = \frac{1}{t}\ \ \mathrm{Log}\ \frac{a\,(K + K_1 x)}{K\,(a - x)}\ .$$

Victor Henry a vérifié que les actions diastasiques ne s'effectuent pas suivant cette loi, pas plus que suivant la précédente.

C. — Mais supposons que le corps catalytique contracte une combinaison intermédiaire très instable, avec la substance à transformer. Deux cas sont à considérer, suivant que la réaction qui donne cette combinaison intermédiaire est complète, ou qu'elle est soumise à un état d'équilibre. Si elle est complète, la masse M de cette combinaison intermédiaire est proportionnelle à la masse C du catalysateur, et la vitesse de la réaction est proportionnelle à la fois à la quantité M et à la quantité C ; celle-ci étant une constante, la vitesse est constante :

$$\frac{dx}{d\theta} = K$$

S'il s'établit un équilibre, on a :

$$A + C \rightleftarrows M$$

soit alors $(a - x)$ la quantité de A au temps θ ; c, la masse du catalysateur C à ce moment; m la quantité du composé M.

On a :

$$(a - x)(c - m) = K.\ m.$$

$$m = \frac{c(a - x)}{K + a - x}.$$

La vitesse de décomposition du corps M est, d'après la loi des masses proportionnelle à m, et on a :

$$\frac{dx}{d\theta} = \frac{K_1 c(a - x)}{K + a - x}$$

d'où :

$$K_1 c\theta = K \operatorname{Log} \frac{a}{a - x} + x.$$

Supposons maintenant que la combinaison intermédiaire se produise lentement, et se décompose de même ; il en résulte une loi de réaction plus complexe que tous les cas précédents. On peut représenter un tel état de choses par le système :

(a) $\quad A + C = M$

(b) $\quad M = B + C.$

Soit a la quantité du corps A mise au début ; c la quantité du catalyseur ajoutée au commencement de la réaction.

Après un temps θ, on a :

$a - x - y$	de A
$c - y$	de C
y	de M
x	de B.

La vitesse de (a) et de (b) est à ce moment de : pour (a) :

$$\frac{dy}{d\theta} = K(a - x - y)(c - y).$$

pour (*b*) :

$$\frac{dx}{d\theta} = Kig.$$

L'oxydation de l'acide phosphoreux par le persulfate de potassium en présence d'eau, et sous l'influence catalysatrice de l'acide iodhydrique, s'effectue de la sorte ; l'équation principale :

$$H^3PO^3 + K^2S^2O^8 + H^2O = K^2SO^4 + H^2SO^4 + H^3PO^4$$

se décompose en deux autres :

$$K^2S^2O^8 + 2HI = K^2SO^4 + H^2SO^4 + I^2$$
$$H^3PO^3 + I^2 + H^2O = 2HI + H^3PO^4.$$

On constate que la réaction n'est pas, en effet, du second ordre, certaines actions diastasiques sont de cet ordre.

Enfin, dans d'autres cas, l'action catalytique peut s'effectuer en une série de phases. Nous avons vu que c'est ce qui arrive le plus souvent, dans le cas des actions diastasiques.

Les données qui précèdent, jointes aux connaissances de mécanique chimique que nous avons acquises, vont nous permettre une étude critique des faits déjà vus, relatifs au mode d'action des diastases, et de donner une idée de ce que peut être la loi qui régit leur action d'après

VICTOR HENRY.

Nous avons vu que quelques auteurs supposent que ces diastases se combinent partiellement avec la substance sur laquelle elles agissent. BROWN, en particulier, suppose que la sucrase se combine au saccharose, en donnant une combinaison intermédiaire qui persisterait un certain temps, puis se décomposerait en donnant du sucre inverti, et le ferment primitif. D'après ceci, il est manifeste qu'une quantité donnée de ferment ne pourra donner lieu à ces transformations qu'un nombre limité de fois ; et en présence d'un grand excès de saccharose, la vitesse sera indépendante de la concentration ; dans le cas inverse, elle dépendra de la concentration.

Cette hypothèse est fort incomplète, et ne permet nullement d'appliquer aux actions diastasiques les lois des actions chimiques ; on ne saurait admettre la formation rapide d'un composé intermédiaire qui resterait intact quelque temps, puis se décomposerait brusquement ; car les phénomènes chimiques ne présentent pas de discontinuité de cette nature. H. BROWN et GLENDINNING admettent que les actions diastasiques s'effectuent par formation de composés intermédiaires se formant rapidement, et se décomposant lentement ; ce qui conduit, si nous nous rapportons à ce qui précède, à une vitesse indépendante de la concentration, pour une concentration moyenne.

Cette théorie ne saurait donner une explication complète des actions diastasiques, et on le montre facilement expérimentalement.

M. Victor Henry a repris récemment cette étude en appliquant aux réactions diastasiques les lois générales des actions chimiques. La conclusion générale qui découle de ses recherches, est que l'on peut ramener les actions diastasiques aux lois de la chimie générale. Il suppose que, dans les actions diastasiques, il se forme des combinaisons intermédiaires entre la diastase et les corps à transformer d'une part; et d'autre part, entre la diastase et l'un ou plusieurs des produits de la réaction. Ces combinaisons sont incomplètes et obéissent à la loi de l'action des masses.

Les remarques suivantes justifient l'hypothèse de la formation des combinaisons intermédiaires :

1° Les recherches d'Emile Fischer déjà vues ;

2° Action ralentissante des produits de la réaction qui dépend à la fois de la quantité de ces produits, et de la quantité du corps à transformer qui se trouve en solution ;

3° Etudes cinétiques des réactions diastasiques, d'où il découle qu'elles appartiennent au groupe des réactions catalytiques où il y a formation de combinaisons intermédiaires incomplètes, qui se forment rapidement et se décomposent lentement ;

4° La loi déduite de ces données a, comme expression :

$$\frac{dx}{d\theta} = \frac{\mathrm{K3}\,(a-x)}{1+m\,(a-x)+nx}\,.$$

Les expériences très nombreuses faites avec l'invertine, ont montré qu'il était possible de trouver pour m et n des valeurs telles que cette loi se trouve vérifiée d'une manière très satisfaisante dans des limites de concentration très larges.

La loi générale des actions diastasiques contient deux constantes, m et n qui sont caractéristiques de la diastase, et qui, pour une diastase donnée, varient avec la nature du milieu et la température.

La variation de m et de n sous l'influence de la température est surtout intéressante ; car m et n sont les constantes d'équilibre entre le ferment et le corps à transformer, ou les produits de la réaction.

D'après ce qui a été vu au cours du volume, on sait qu'on a dans un système en équilibre, la relation :

$$\mathrm{C_1\,C_2 = KC_3\,C_4}$$

(voir page 426).

K est variable suivant la température, et la loi de variation est donnée par la loi de VAN T'HOFF :

$$\frac{d \log K}{dT} = \frac{q}{2T^2}$$

ou q est la chaleur de la réaction.

Considérations générales. — Les considération théoriques qui précèdent, appuyées par des expériences très judicieuses, établissent indubitablement la réalité des diastases-substances, et montrent que l'hypothèse des diastases propriétés est impossible à soutenir davantage.

Nous en avons presque terminé avec les lois des actions diastasiques ; il reste à décrire brièvement une hypothèse récente sur ce que peuvent être ces substances.

Nous avons vu qu'elles sont de nature albuminoïde. Si l'on n'a pu encore déterminer leur nature de façon exacte, cela peut tenir à ce que jusqu'ici nos connaissances dans ce domaine sont fort peu avancées. De même qu'il existe un grand nombre de sucres et d'amidons divers, on est en droit de croire qu'il existe un très grand nombre de substances de *nature* albuminoïde, dans les tissus vivants. Mais on ne connait pas ces albuminoïdes ; et leur composition serait-elle revélée par l'analyse chimique immédiate, qu'il resterait encore à définir la différence existant entre l'albuminoïde encore au service de la cellule vivante, et le même albuminoïde chez la cellule une fois morte.

Distinguer entre l'état vivant et l'état mort peut sembler à d'aucuns revenir à quelque ancienne théorie vitaliste. Il n'en est rien, et cette doctrine, exposée dans mon volume : *Energie chimique primaire de la matière vivante*, est essentiellement chimique.

Voici, en deux mots, l'idée générale qui en ressort, et qui est développée dans mon livre, *Nature des diastases* : Les diastases sont des corps de *nature albuminoïde* et *labils*. Nous avons vu ailleurs (page 360) les principes de la labilité chimique; dans le cas des diastases, il est possible de justifier cette manière de voir.

Si l'on prend une diastase à la température ordinaire, et qu'on élève celle-ci progressivement, on voit d'abord son activité croître, pour passer par un maximum, diminuer de nouveau, et enfin, à une température donnée, la diastase perd toute son activité : elle est morte !

Ceci est en accord parfait avec le passage d'un état labil à un état stable, ou à un complexe encore plus différent, résultant d'une migra-

tion atomique. Les atomes labils s'approchent trop, par l'amplitude croissante de leurs oscillations, d'autres atomes dont l'affinité peut, dès lors, se manifester, et il en peut résulter une migration atomique. Les diastases meurent, quand elles arrivent à cet état de labilité ; en d'autres termes, elles ont perdu leurs atomes labils par migration de ceux-ci vers une position stable : la labilité et l'activité de la diatase ont cessé d'exister simultanément, l'une étant la cause de l'autre. Poursuivant encore l'analogie, les diastases sont détruites par des doses trop élevées d'acides ou d'alcalis, absolument au même titre que les corps chimiques labils ordinaires.

Suivant leur nature, les diastases ont différents degrés de résistance vis-à-vis les agents chimiques. Ceci indique, soit une différence dans la nature des groupements atomiques labils, soit, ce qui paraît peut-être plus probable, des positions différentes des fonctions labiles dans la molécule.

On sait combien est différent le mode de réagir des composés isomères cycliques, par exemple; les dérivés *para* n'ayant pas les mêmes propriétés chimiques que les dérivés *ortho* et *méta*, et ceux-ci étant également tout aussi différents entre eux. C'est là un exemple puissant de l'influence de la position.

Plus les fonctions labiles sont rapprochées, plus facilement aura lieu le passage à une forme isomère stable. D'autant plus considérable est l'intensité de l'énergie chimique à une température donnée, d'autant plus rapidement atteindra t-on le point de destruction.

Il semble très probable qu'il existe deux, ou même plusieurs groupements labils dans une molécule de diastase, et l'on arrive facilement à montrer la délicatesse de ces fonctions labiles en étudiant, soit leur sensibilité à l'action de la chaleur, soit le mode d'action des divers réactifs.

Un fait qui est, en outre bien en faveur de cette théorie, c'est l'influence du milieu. La chimie nous offre un nombre incalculable de transpositions moléculaires et de formes tautomères suivant les milieux : chez les diastases et chez les toxines, nous trouvons une similitude absolue.

Pour les diatases, il nous suffirait de rappeler les propriétés des principales d'entre elles ; pour ce qui est des toxines, un grand nombre d'entre elles ne gardent leur activité que si le milieu chimique favorise leur action par son alcalinité, plus rarement par son acidité. Les cultures du bacille diphtérique n'ont de propriétés toxiques que lorsqu'elles sont devenues ou rendues alcalines.

Oscar Lœw, qui est l'auteur de cette théorie, a cherché à démontrer quelle est la nature des fonctions labiles qui sont la cause originelle de l'activité des diastases ; il est arrivé à conclure que la labilité de ces corps est due à la présence simultanée des fonctions aldéhydes et amines ; les amino-cétones ont une très grande labilité ; cependant les réactions de la fonction aldéhydes sont ici négatives ; il est possible qu'elles existent néanmoins sous une forme polymère.

Il est bon de mentionner que l'hydroxylamine libre, qui entre en réaction avec une grande facilité avec les fonctions aldéhydiques, agit aussi sur les diastases en liqueur neutre.

Pour ce qui est des groupes aminés labils, il est à présumer qu'une diastase qui contiendrait de telles fonctions labiles, deviendrait inactive si on la mettait en présence de corps aptes à réagir sur les fonctions labiles; et c'est ce que l'on constate, en effet, à l'aide de l'aldéhyde formique, qui détruit certaines diastases, telles que la presure, l'amylase, l'émulsine, la trypsine, etc.

Si l'on admet que les diastases sont des corps labils, on voit s'éclairer, d'un jour tout nouveau, leur histoire. Nous savons avec quelle facilité les substances labiles peuvent transformer l'énergie calorifique en énergie chimique ; dès lors, les diastases agissant de même, on conçoit aussi, sans difficultés, pourquoi une diastase peut transformer un nombre incalculable de molécules du corps auquel elle transmet l'énergie qu'elle absorbe.

Nous savons que les corps labils agissent ainsi et peuvent être de vrais agents catalytiques.

Mais on peut se demander comment nous expliquons l'action spécifique des diastases, et pourquoi, par exemple, l'amylase amènera la saccharification de l'amidon, mais laissera intacte l'inuline ; et pourquoi l'inulase agira sur l'inuline, mais n'agira pas sur le saccharose ; et pourquoi la sucrase invertit le saccharose, et ne peut invertir le maltose.

Ici nous voyons apparaître l'influence de la configuration, à laquelle la théorie de Fischer nous avait conduits, d'autre part ; et la raison en est simple, la similitude de structure facilite le contact, et, plus le contact est parfait et intime, d'autant plus facile se trouve être la transmission d'énergie.

L'adhésion moléculaire est augmentée par certaines coïncidences de surface des molécules ; et ainsi nous tombons sur l'image si frappante de la clef et de la serrure d'Emile Fischer.

Cette théorie a déjà été utilisée pour démontrer la raison de l'action

de certains alcaloïdes en quantité infinitésimale, sur certains nerfs ou sur certaines glandes.

Si l'on compare cette théorie nouvelle des *diastases-substances labiles* à la théorie des *diastases-substances*, on verra qu'elle est un progrès manifeste sur celle-ci ; et qu'elle a, sur la théorie des *diastases-forces*, l'avantage de traduire exactement les faits expérimentaux, et d'expliquer, de façon absolument plausible, la cause de l'énergie diastasique. Du reste, on pourrait la traiter de doctrine dérivée, car elle emprunte à la théorie des enzymes-substances, un corps; et à la théorie des enzymes-propriétés, la *force* ou l'*énergie* qui fait de ce corps une diastase.

Considérations générales

Dans tout le cours de ce chapitre, nous avons étudié en détail, l'un des phénomènes les plus intéressant de la vie cellulaire : la production de l'alcool. Cette étude de la fermentation alcoolique nous a conduits à des résultats extrêmement importants que l'on peut résumer en disant, que les produits de la vie cellulaire sont des produits d'actions diastasiques.

Il résulte également de cette étude, qu'un microbe n'est pas un être aux affinités spécifiques par nature ; mais que, dans la variété de produits auxquels il donne naissance, il s'en trouve dont la proportion surpasse celle des autres, par suite de certaines circonstances de vie, c'est-à-dire de milieu, qui favorisent la sécrétion des agents diastasiques correspondants.

Ces actions diastasiques obéissent aux lois générales des actions chimiques vues au cours du volume ; et l'étude de ces lois nous a conduits à la certitude de l'existence matérielle de la matière diastase.

On a pu ébaucher une théorie sur la nature de cette matière ; cette théorie peut être inexacte, mais elle est tout au moins vraisemblable, et en accord avec ces lois. Quant à leur mode d'action générale, les diastases seraient des substances catalytiques.

Il ressort, enfin, une vue générale très simple de cette étude : si complexe que soit l'action d'un microbe, quelques nombreux et variés que soient les produits auxquels il donne naissance, on peut toujours envisager ceux-ci comme résultant d'une action diastasique spéciale, et donner une équation simple pour chacun d'eux.

L'équation générale de l'action cellulaire totale, s'obtiendra en écrivant les unes au-dessous des autres, ces équations particulières, chacune avec la proportion suivant laquelle elle entre dans le résultat total, et en faisant la somme.

C'est un résultat général qui s'applique à la vie de tout être cellulaire, aussi complexe soit-il.

LAVAL. — IMPRIMERIE L. BARNÉOUD & Cie.

ERRATA

Page 6, ligne 37, *au lieu de* : cheval = 78, *lire* : cheval = 75.

Page 7, ligne 4, *au lieu de* : watt-heure = 36.700 kgm., *lire* : watt-heure = 367 kgm.

— ligne 5, *au lieu de* : kilowatt-heure = 367 kgm., *lire* : kilowatt-heure = 367.000 kgm.

Page 12, ligne 12, *au lieu de* : PA, *lire* : P*a*.

Page 21, ligne 13, *au lieu de* : $\frac{}{\frac{\beta B p}{\beta' \varepsilon} + n' + \frac{\alpha'}{\alpha}}$, *lire* : $\frac{}{\frac{\beta B p}{\beta \varepsilon'} \times n' \times \frac{\alpha'}{\alpha}}$.

Page 22, ligne 25, *au lieu de* : $= \frac{x}{\alpha}$, *lire* : $= \frac{x}{\omega}$

— ligne 40, *au lieu de* : $\frac{\omega A}{\varepsilon} = \frac{\alpha A p}{\alpha' \varepsilon} +$, *lire* : $\frac{\omega A}{\varepsilon} = \frac{\alpha A p}{\alpha' \varepsilon} \times$.

Page 25, ligne 8, *au lieu de* : $Ca = CO^2 + \frac{b}{a} - O$, *lire* : $Ca = CO^2 \times \frac{b}{a} - O$.

Page 29, ligne 26, *au lieu de* : $\frac{M}{M'} = \frac{\text{poids moléculaire de A}}{\text{poids moléculaire de O}}$, *lire* : $= \frac{\text{poids moléculaire de A}}{\text{poids moléculaire de B}}$.

Page 39, ligne 10, *au lieu de* : azote = Az, *lire* : = N

Page 42, ligne 15, *au lieu de* : $F = x'A + \beta'B + \gamma'C$, *lire* : $F = x'A + y'B + z'C$.

Page 45, formule 1, *lire* : $= H^2O + N^2O + 2O^2$.

Page 47, ligne 6, *au lieu de* : $xK^2CrO^7 + 6FeCl^2 + yHCl$, *lire* : $xK^2Cr^2O^7 + yFeCl^3 + zHCl$.

— ligne 17, *au lieu de* : v = 1, *lire* : x = 1.

Page 50, ligne 12, *au lieu de* : $v =$, *lire* : $v_0 =$.

Page 52, ligne 7, *au lieu de* : *pv*-T, *lire* : pvT^{-1} ou mieux $\frac{pv}{T}$.

Page 52, dernière ligne, *au lieu de* : $\frac{760 + \alpha t}{p}$, *lire* : $\frac{760}{p}(1 + \alpha t)$.

Page 53, ligne 32, *au lieu de* : $\frac{g}{m^2 c}$, *lire* : $\frac{g}{mc}$.

Page 57, dernière ligne, *lire* : $\theta = A\left(\frac{273}{T}\right)^2 p$.

Page 58, avant-dernière ligne, *on doit lire* : en prenant pour p_1 et p_2, 220 et 20 atmosphères; on a $\frac{p_1}{p_2} = 11$.

Page 68, ligne 22, *au lieu de* : MV_2, *lire* MV^2.

Page 70, lignes 16, 19, 20, *au lieu de* : *mc*, *lire* : *m*C

Page 71, ligne 5, *au lieu de* : $6C^2$, *lire* : $6s^2$.

— ligne 9, *au lieu de* : $\frac{nmC_2}{3v}$, *lire* : $\frac{nmC^2}{3v}$.

— ligne 19, *au lieu de* : mc^2, *lire* : mC^2.

Page 72, ligne 16, *au lieu de* : $= \frac{2}{3} m_1 n_1 \frac{C_2}{2}$, *lire* : $\frac{2}{3} m_1 n_1 \frac{C^2}{2}$.

— ligne 17, *au lieu de* : $= \frac{2}{3} m n_2 \frac{C^2}{2}$. *lire* : $= \frac{2}{3} m_2 n_2 \frac{C^2}{2}$.

Page 73, ligne 17, sous le radical, *au lieu de* : 1.013000, *lire* : 1.913000.

Page 77, ligne 18, *au lieu de* : Si *d*, *lire* : Si *a*.

— ligne 23, *au lieu de* : $V^2\left(p + \frac{a}{\gamma^2}\right)$, *lire* : $\left(p + \frac{a}{v^2}\right)$.

Page 81, première formule, *lire* : $V^3 - \left(b + \frac{RT}{p}\right) V^2 + \ldots\ \ldots$

Page 81, deuxième formule, *lire* : $x^3 - Ax^2 + Bx - C = 0$.

— ligne 9, *lire* : $p_0 = 1$; $V_0 = 1$; $T_0 = 273$.

— ligne 11, *lire* : $\left(p + \frac{a}{v^2}\right)$, *au lieu de* : $\left(p + \frac{a}{\gamma^2}\right)$.

— ligne 13, *lire* : $(1 + a)(1 - b) = 273\,R$.

— ligne 15, *lire* : $R = \frac{(1 + a)(1 - b)}{273}$.

— ligne 17, *lire* : $R = \beta(1 + a)(1 - b)$.

— ligne 21, *lire* :

$$V^3 - \left(b + \frac{\beta T(1 + a)(1 - b)}{p}\right) V^2 + \frac{a}{p} V - \frac{ab}{p} = 0.$$

— dernière ligne, *lire* : $(1 - b)$, *au lieu de* : $(1 + b)$.

Page 82, ligne 9, *lire* : $(1 - b)$, *au lieu de* : $(1 + b)$.

Page 91, ligne 21, *au lieu de* : $6{,}5 + 2 + 6.74$. *lire* : $6.5 + 2 \times x$.

Page 94, dernière formule. *lire* : $3T = 3 \times 273 = 819$ calories

Page 95, dernière formule, *lire* : $Cp - 5 + a$.

Page 147, dernière ligne, *lire* : $\Pi V = p$; $V_0 = P$.
Page 154, ligne 29, *lire* : $P_1 +$, *au lieu de* : $M_1 +$.
— dernière formule, *lire* : $\dfrac{\qquad\qquad}{100 - \dfrac{18P_1x}{M_1}}$.
Page 158, dans le tableau, *lire* : molécules ionisées $1-x$, *au lieu de* : $1=x$.
Page 159, ligne 28, *au lieu de* : $K = \dfrac{i-x}{4}$, *lire* : $K = \dfrac{1-x}{L}$.
Page 164, ligne 18, *au lieu de* : $f-f'$, *lire* : $\dfrac{f-f'}{f}$.
— ligne 29, *lire* : $\dfrac{f-f'}{fP}$.
Page 168, ligne 12, *lire* : $= \dfrac{n}{n+n'}$.
— ligne 17, *lire* : le nombre total de *molécules* du mélange.
— ligne 22, *lire* : $n' = \dfrac{100}{M'}$.
— ligne 23, *lire au troisième numérateur* : PM', *au lieu de* : PM.
— ligne 25, *lire au deuxième numérateur* : PM', *au lieu de* : PM.
Page 169, ligne 8, *lire* : $= \dfrac{p}{p'} K$, *au lieu de* : $\dfrac{p}{p'} + K$.
Page 171, en note, *lire* : $1.988 \dfrac{T^2}{L^2 \times M'} \times$
Page 173, ligne 2, *lire* : $\dfrac{f-f'}{f} \times \dfrac{n+n'}{n} =$
— ligne 19, *au lieu de* : $(n-x$, *lire* : $(1-x)^n$.
Page 177, ligne 18, *au lieu de* : $\dfrac{\Delta}{P} = K$, *lire* : $\dfrac{\Delta}{P} = KM$.
Page 196, ligne 3, *au lieu de* : $\dfrac{273}{273 \times x}$, *lire* : $\dfrac{273}{273 + x}$.
Page 202, ligne 21, *au lieu de* : $A =$, *lire* : $M = \dfrac{AP}{C}$.
Pages 205 et suivantes, *remplacer partout* : $MV\,\frac{2}{3}$, *par* : $(MV)^{\frac{2}{3}}$.
Page 209, ligne 20, *au lieu de* : π, *lire* : h.
— formule 2, *au lieu de* : $A(2\pi^2)$, *lire* : ArV^2.
— formule 3, *au lieu de* : $A = \dfrac{1}{2} 2ghp$, *lire* : $A = \dfrac{1}{2} rghp$.
Page 217, ligne 6, *au lieu de* : A*a* et A*b*, *lire* : A et B.
Page 223, ligne 21, *lire* : soit *m* le poids moléculaire du corps dissous.